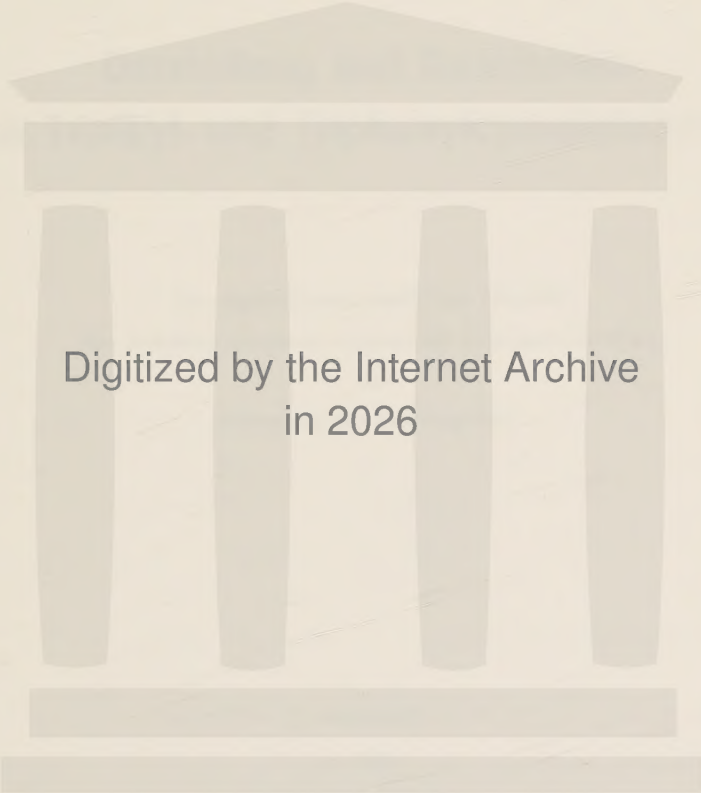


Darstellung und Reaktionen von Trialkyl- und Triphenylcyanoboratanen

von
Eduard Brehm
aus
Wendelstein

1969

1970 № 38



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung und Reaktionen von Trialkyl- und Triphenylcyanoboranaten

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Eduard Brehm

aus

Wendelstein

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1969

Dekan : Professor Dr. F. Tichy

Erstberichterstatter : Professor Dr. G. Hesse

Zweitberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Meinen Eltern !

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse,

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, für Ratschläge bei ihrer Durchführung und für eine großzügige Förderung, auch in finanzieller Hinsicht.

Unter meinen Freunden und Kollegen weiß ich mich vor allem den Herren Diplomchemikern Dr. Armin Haag und Dr. Helmut Witte für wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung	1
-----------------	---

Allgemeiner Teil

I. "onium"- und "at"-Komplexe	2
II. Bororganische "at"-Komplexe	3
1. Trialkyl- und Triaryl-borane	3
2. Borcyan-Verbindungen	5
III. Reaktionen von Organoboranen	6
1. Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen	6
2. Umsetzung von Isonitrilen mit Aryl- und Alkylboranen	6
3. Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen und protonenactiven Verbindungen	7

Spezieller Teil

A. Trialkylcyanoborane	
I. Problemstellung	9
II. Umsetzung von Trialkylboranen mit Alkylcyaniden	10
1. Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylcyanoborane	11
2. Eigenschaften und Struktur der Trialkylcyanoborane	12
3. Trimethylcyanoborane	14
4. Tetramethylammonium-trialkylcyanoborane	15
a) Darstellung und Eigenschaften	15
b) Strukturermittlung	16
5. Darstellung weiterer Trialkylcyanoborane	19
6. Umsetzung von Trialkylboranen mit Fluoriden und Rhodaniden	20
III. Reaktionen von Trialkylcyanoboranen mit elektrophilen Verbindungen	21
1. Umsetzung mit Protonensäuren	21

	Seite
2. Anlagerung von Borverbindungen	22
a) Triäthylboran	22
b) Bortrifluorid	23
c) Chlor-di-n-butylboran	24
3. Alkylierung und Arylierung	25
IV. Die Reaktion von Trialkylcyanoboratanen mit Säurechloriden	27
1. Umsetzung von Kaliumtriäthylcyanoboranat mit Acetylchlorid (zu XXX)	28
2. Strukturermittlung	29
a) IR-Spektrum	29
b) H-KMR-Spektrum	30
c) Massenspektrum	31
d) UV-Spektrum	31
3. Reaktionsverlauf	31
4. Reaktion von XXX mit Salzsäure (zu XXXI)	32
5. Umsetzung von XXXI mit Natronlauge	34
6. Der chemische Abbau des Ringsystems	36
7. Umsetzung von Kaliumtriäthylcyanoboranat mit Phenylacetylchlorid	37
8. Umsetzung von Kaliumtriäthylcyanoboranat mit Trimethylacetylchlorid (zu XXXIV)	39
9. Reaktionen der Verbindung XXXIV	42
a) Anlagerung von Cyanwasserstoff	42
b) Anlagerung von Wasser	44
10. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktions- verlaufs	46
11. Massenspektrometrie der Bor-Heterocyclen	51
B. Triarylcyanoborane	
I. Darstellung und Eigenschaften von Kalium- und Tetramethylammonium-triphenylcyanoboranat	52
II. Reaktionen von Kaliumtriphenylcyanoboranat	55
1. Umsetzung mit tert.-Butylhalogeniden	55
2. Umsetzung mit Triphenylchlormethan (zu XLI)	56

	Seite
3. Untersuchungen am 1:1-Addukt XLI	59
a) Spaltung mit β -Picolin	59
b) Darstellung von XLI aus Triphenylboran und Triphenylmethylisonitril	59
4. Umsetzung von Kaliumtriphenylcyanoborarat mit Säurechloriden	60
5. Reaktionen von Kaliumtriphenylcyanoborarat mit Diazoniumsalzen	62
a) Darstellung der Verbindungen XLIII und XLIV	62
b) Strukturaufklärung	63
c) Zerfall	66
d) p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat	67
e) Reaktionsverlauf	67

Experimenteller Teil

A. Vorbemerkungen	69
B. Darstellung und Reaktionen der Trialkyl- cyanoborarate	
I. Reaktion von Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylboran mit Kaliumcyanid	69
II. Kaliumtrimethylcyanoborarat	71
III. Umsetzung der Kaliumtrialkylcyanoborarate mit Tetramethylammoniumchlorid	72
IV. Darstellung weiterer Trialkylcyanoborarat- Derivate	74
V. Umsetzung von Trialkylboranen mit Fluoriden und Rhodaniden	75
VI. Reaktionen von Trialkylcyanoboraraten mit elektrophilen Agenzien	76
VII. Kaliumtriäthylcyanoborarat und Acetylchlorid	79
VIII. Oxidativer Abbau des heterocyclischen Systems	83
IX. Kaliumtriäthylcyanoborarat und Phenyl- acetylchlorid	83
X. Kaliumtriäthylcyanoborarat und Trimethyl- acetylchlorid	85

	Seite
XI. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus	87
C. Darstellung und Reaktionen aromatischer Cyanoborane	
I. Darstellung der Triphenylcyanoborane	89
II. Alkylierung von Triphenylcyanoborant	91
III. Reaktion von Kaliumtriphenylcyanoborant mit Säurechloriden	93
IV. Reaktion von Kaliumtriphenylcyanoborant mit Diazoniumsalzen	95
<u>Literaturverzeichnis</u>	97

Z u s a m m e n f a s s u n g

Bei der Reaktion von Alkalicyaniden mit Trialkylboranen entstehen neuartige tetravalente Alkyl-Borverbindungen, die Alkalimetall-trialkylcyanoborane, deren Struktur eindeutig bewiesen wird.

Der Ersatz des Metallions in diesen äußerst luftempfindlichen Verbindungen durch größervolumige Kationen (bei der Umsetzung mit Tetramethylammonium-, n-Butyl-triphenylphosphonium- und p-Nitrobenzyl-hexamethylentetraminium-halogeniden) führt zu stabileren Verbindungen.

Der Nitrilstickstoff der Trialkylcyanoborane bietet als nucleophiles Zentrum die Möglichkeit, an diesen Substanzen weitere Reaktionen durchzuführen. Am eingehendsten wird dabei die Umsetzung mit Säurechloriden untersucht, die 1-Oxa-2-bora-4-aza-cyclopenten-(4)-Derivate ergibt. Die Reaktion ist abhängig von der Natur des verwendeten Säurechlorids: Verbindungen, die in α -Stellung zur Acyl-Gruppierung Wasserstoff tragen, führen zu "HCN-Addukten" des beschriebenen Grundkörpers. Ein Versuch der Deutung dieses unterschiedlichen Reaktionsverhaltens wird unternommen.

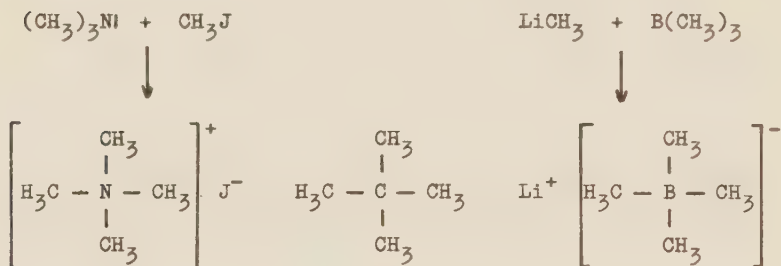
Für die schon beschriebenen Triphenylcyanoborane wird eine neue, vereinfachte und mit besseren Ausbeuten verlaufende Darstellungsmöglichkeit angegeben. Diese Verbindungen sind ebenfalls in der Lage, am Stickstoffatom eine nucleophile Reaktivität zu entfalten. So ergibt die Umsetzung mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden (unter Abspaltung von Alkylhalogenid) 1:1-Addukte, die auch aus Triphenylboran und Isonitrilen dargestellt werden können.

Die Reaktion mit aromatischen Diazoniumverbindungen führt - über die in erster Stufe entstehenden Diazoniumsalze - zu verhältnismäßig unbeständigen Substanzen mit der bisher nicht bekannten N-Diazo-nitrilium-Gruppierung.

Allgemeiner Teil

I. "onium"- und "at"-Komplexe

Das Bestreben der im Periodensystem neben dem Kohlenstoff stehenden Elemente, in ihren Verbindungen den koordinativ gesättigten Zustand zu erreichen, führt zu Derivaten, die man als "onium"- bzw. "at"-Komplexe bezeichnet¹⁾. Dies ist z.B. der Fall bei der Alkylierung von tertiären Aminen bzw. bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit metallorganischen Verbindungen.



Diese Komplexbildung mit Lewis-Säuren bzw. -Basen bleibt nicht ohne Rückwirkung auf den Bindungszustand der Liganden. Die positive Aufladung des Zentralatoms in den onium-Komplexen macht alle Liganden kationisch beweglicher, während in den at-Komplexen die negative Aufladung zu einer anionischen Lockerung führt. Die in den onium-Komplexen demnach vorhandene Protonenbeweglichkeit ermöglichte - durch Umsetzung von Ammonium- und Phosphonium-Salzen mit Protonen-acceptoren wie lithiumorganischen Verbindungen - die Darstellung von Stickstoff-²⁾ und Phosphor-Yliden³⁾.

Da in at-Komplexen eine Protonenverfestigung bzw. eine verstärkte Hydridionenbeweglichkeit zu erwarten war, führte ein Vergleich zwischen onium- und at-Komplexen zum Versuch, durch Umsetzung von Lithium-tetraalkylboranaten mit Hydrid-

acceptoren (wie Alkylierungsmitteln) den Stickstoff- und Phosphor-Yliden formal entsprechende Verbindungen, die Bor-Ylide, darzustellen⁴⁾. Diese und weitere Umsetzungen⁵⁾ bestätigten zwar die Möglichkeit der Abspaltung von Hydridionen aus Tetraalkylboranaten, sie führten aber zu gemischten Boralkylen, ohne daß bisher das Auftreten der Borylid-Zwischenstufe bewiesen oder widerlegt werden konnte.

Der Vergleich zwischen onium- und at-Komplexen war auch der Grund, entsprechend der thermischen Zersetzung quartärer Ammoniumhydroxide (z.B. beim Hofmann-Abbau), Versuche zur Pyrolyse von Tetraalkylboranaten zu unternehmen⁶⁾. Die Hydridabspaltung erfolgt dabei allerdings nur als Nebenreaktion.

II. Bororganische "at"-Komplexe

1. Trialkyl- und Triaryl-boranate

Die Analogien zwischen onium- und at-Komplexen sollten sich noch weiterführen lassen.

Beim tert.-Amin-Abbau nach J.v.Braun bildet sich in erster Reaktionsstufe durch einen elektrophilen Angriff von Bromcyan auf das tertiäre Amin ein quartäres Ammoniumsalz⁷⁾:



Die entsprechende Reaktion von Trialkylboranen mit Alkalcyaniden sollte zu analogen at-Komplexen, den Trialkylcyano-boranaten (I), führen:



Diese Verbindungsklasse (I) ist zu den Boranaten der allgemeinen Form (II) zu rechnen:



Anmerkung zur Nomenklatur: gewählt wird der Begriff Boranat = Anion des BH_4^- , nicht Borat.

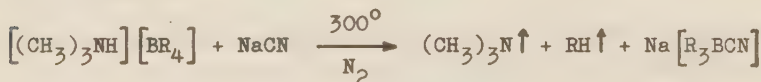
Von den Trialkylboranaten (II) sind bereits einige Vertreter bekannt. 1862 stellte E. Frankland⁸⁾ fest, daß Trimethylboran von Kalilauge absorbiert wird; er isolierte allerdings nur einen gummiartigen Körper. Über das dabei entstehende Boranat wird zwar noch einmal berichtet, aber es wird nicht näher charakterisiert⁹⁾.

Verbindungen (II) mit $\text{X} = \text{NH}_2$ wurden ebenfalls dargestellt. Bei der Reaktion von Trimethylboran mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak entsteht $\text{Na}[(\text{CH}_3)_3\text{BNH}_2]$ als weiße, luftempfindliche Substanz¹⁰⁾; das Kaliumsalz bildet sich bei der Umsetzung des Trimethylboran-Ammoniak-Adduktes mit Kalium im gleichen Lösungsmittel¹¹⁾. Auch die entsprechenden Verbindungen mit Triäthylboran sind bekannt¹²⁾.

Alkalimetall-trialkylboranate $\text{M}[\text{R}_3\text{BH}]$ ($\text{X} = \text{H}$) sind in größerer Zahl dargestellt worden^{6, 13, 16)}. Sie werden im allgemeinen bei der Reaktion von Boralkylen mit Metallhydriden (in verschiedenen Lösungsmitteln) in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen viskosen Ölen bzw. kristallinen Substanzen erhalten. Die bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit alkalimetallorganischen Verbindungen gebildeten Tetraalkylboranate $\text{M}[\text{BR}_4]$ ($\text{X} = \text{R}$) sind bereits näher untersucht worden^{6, 14, 17-20)}. Schließlich findet man noch Alkalimetall-trialkyl-1-alkinyl-boranate $\text{M}[\text{R}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}']$ ^{16, 21)} und ein Alkenyl-Derivat $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3]$ ²²⁾ beschrieben.

In der aromatischen Reihe sind Vertreter der Verbindungsklasse $\text{M}[\text{Ar}_3\text{BX}]$ ebenfalls bekannt, doch soll hier nur auf Verbindungen mit $\text{X} = \text{CN}$ eingegangen werden.

G. Wittig²³⁾ stellte als ersten Vertreter das Natrium-triphenylcyanoborant dar, das als Cäsionst in der Analytik Verwendung findet:



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Verbindung kann auch durch Erhitzen der Komponenten Bortriphenyl und Natriumcyanid auf 150° gewonnen werden. Durch Reaktion von Tris-p-dimethylamino-phenylboran mit Natriumcyanid (in Äther im geschlossenen Rohr bei 85°) kann die entsprechende substituierte Verbindung dargestellt werden²⁴⁾.

Im Arbeitskreis von H. Holzapfel sind nach derselben Methode Tri- α -naphthyl-cyanoborane und p-halogen-substituierte Triphenylcyanoborane erhalten worden²⁵⁾.

2. Borcyan-Verbindungen

Bei der Durchsicht der Literatur zeigt sich, daß über Borcyan-Verbindungen wenig bekannt ist.

Nach M. Chaigneau²⁶⁾ bildet sich Bortricyanid in 40-jähriger Reaktionszeit aus Bortrichlorid und Silbercyanid. Die Struktur dieser Verbindung, die toxischer als Cyanwasserstoff sein soll, ist aber zweifelhaft, da im IR-Spektrum keine Absorption im Bereich der $C\equiv N$ - Dreifachbindung beobachtet wird. Versuche, diese Verbindung auf andere Weise darzustellen, führten ebenfalls zum Scheitern^{27,28)}.

Allgemein läßt sich feststellen, daß es schwierig ist, monomere Borcyanverbindungen mit dreibindigem Bor herzustellen; man kennt davon nur Cyanoborazole^{29,30)} und einige von J. Goubeau³¹⁾ beschriebene Verbindungen, z.B. $[(CH_3)_2N]_2BCN$.

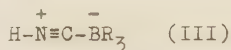
Die meisten der anderen bekannten Verbindungen sind polymerer Natur wie BH_2CN ³²⁾, $(C_4H_9)_2BCN$ (beschrieben als viskose Flüssigkeit^{33a)} bzw. als Festsubstanz^{33b)}, BX_2CN ³⁴⁾ und auch $(C_6H_5)_2BCN$ ³⁵⁾.

Cyanverbindungen des tetravalenten Bors dagegen sind in monomerer Form bekannt. Neben den bereits erwähnten Verbindungen sind dies: $Li[H_2BCN]$ ³⁶⁾, $M[H_3BCNBH_3]$ ^{37,38)} und $[N(CH_3)_4][Cl_3BCN]$ ³⁹⁾, wobei interessanterweise die orangefarbene Farbe der letzteren als eine Eigenschaft der anionischen $B-CN$ - Bindung erklärt wird.

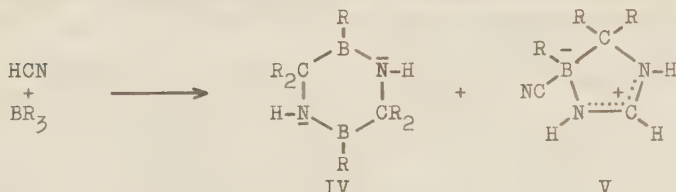
III. Reaktionen von Organoboranen

1. Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen

Bei der Reaktion von Blausäure mit Trialkylboranen wurden 5- und 6-gliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclen erhalten⁴⁰⁾, deren Bildung zur Annahme von Primäraddukten der Form

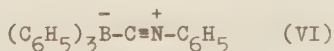


führte, ohne daß bei der mechanistischen Deutung der hypothetische Isonitrilwasserstoff in Anspruch genommen wurde.



2. Umsetzung von Isonitrilen mit Aryl- und Alkylboranen

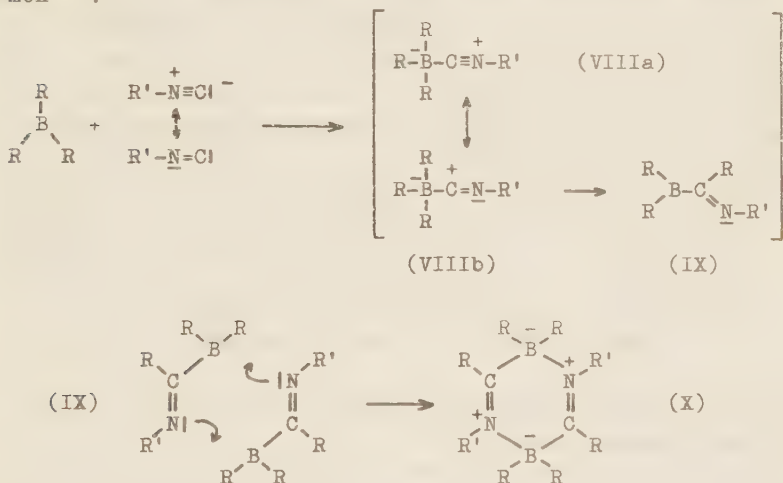
Eine stabile Verbindung des Typs (III), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}-\overset{-}{\text{C}}\equiv\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$, will H. Bille²⁷⁾ bei der Umsetzung von Triphenylboran mit Blausäure erhalten haben. Dies muß aber deshalb mit Skepsis betrachtet werden, weil derselbe Autor das bei der Reaktion von Triphenylboran mit Phenylisonitril (in Benzol) erhaltene Produkt in Analogie als



formuliert.

G. Bittner⁴¹⁾ dagegen bewies eindeutig, daß es sich dabei um ein Dimeres, nämlich um Octaphenyl-2,5-dibora-dihydropyrazin (VII) handelt. Er erhielt diesen Sechsringheterocyclus VII durch Erhitzen des tatsächlichen 1:1 - Adduktes VI, das bei der Umsetzung von Bortriphenyl mit Phenylisonitril in Tetrahydrofuran bei -78° erhalten wird.

Bei der entsprechenden Reaktion von Trialkylboranen mit Isonitrilen⁴²⁾ hatte man derartige 1:1 - Addukte nicht fassen können. Die isolierten Produkte erwiesen sich als Bor-Stickstoff-Heterocyklen (X), die dem gleichen Typ wie Verbindung VII angehören. Es wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen⁴³⁾:

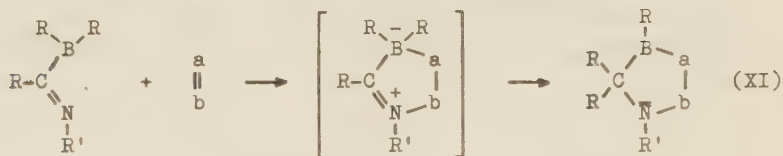


Die 2,5-Dibora-dihydropyrazine X können durch Erhitzen auf ca. 200° zu 1,4-Diaza-2,5-dibora-cyclohexan-Derivaten, Verbindungen vom Typ IV, umgelagert werden.

3. Umsetzung von Isonitrilen mit Trialkylboranen in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen und protonenaciden Verbindungen

Die bei der Reaktion von Trialkylboranen mit Isonitrilen im Primärschritt entstehenden 1:1 - Addukte VIII lagern sich - aus der Borylid-Struktur VIIIb - zu α -Imino-alkylboranen IX um; der Vorgang entspricht der Stevens-Umlagerung bei Stickstoffyliden. Durch Dimerisierung von IX bilden sich dann die beschriebenen Bor-Stickstoff-Heterocyklen X.

Das Auftreten von Iminoboranan IX wurde von W.Gulden⁴⁴⁾ durch Addition an Mehrfachbindungssysteme



und von P.Mischke⁴⁵⁾ durch Reaktion mit protonenaciden Verbindungen bewiesen:



Dabei entstehen Bor-Stickstoff-Heterocyclen XI bzw. α -funktionelle Borverbindungen XII.

Die 1:1 - Addukte VIII (siehe S.7), die in der Betain-Grenzform VIIIfa als innere Nitriliumsalze aufzufassen sind, stellen formal Alkylierungsprodukte der in dieser Arbeit zunächst beschriebenen Trialkylcyanoborane I dar.

Spezieller Teil

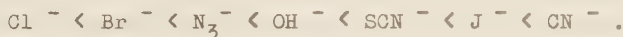
A. Trialkylcyanoborane

I. Problemstellung

Die Umsetzung von Trialkylboranen mit Alkalicyaniden ist als Reaktion von Lewis-Säuren mit Lewis-Basen aufzufassen, wobei das Cyanidion das Trialkylboran nucleophil angreift.

In der Terminologie des neuen Klassifizierungsprinzips der harten und weichen Säuren und Basen nach R.G. Pearson⁴⁶⁾ ist das Cyanidion eine weiche Base, während die Trialkylborane als weiche Säuren zu betrachten sind.

Wie der Verlauf der Nucleophilie-Konstanten zeigt⁴⁷⁻⁴⁹⁾, ist das Cyanidion ein sehr starkes nucleophiles Reagens:



Da die Reaktion von Trialkylboranen mit Alkalihydroxiden zu den Alkalimetall-trialkylhydroxoboraten $\text{M}[\text{R}_3\text{BOH}]$ führt (siehe S.4), durfte man erwarten, daß die entsprechende Umsetzung mit Alkalicyaniden glatt die Alkalimetall-trialkylcyanoborane $\text{M}[\text{R}_3\text{BCN}]$ (I) liefert.

Dabei sollte jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß das Cyanidion eine ambifunktionelle nucleophile Verbindung^{50,51)} ist; dies kommt durch folgende Mesomerie zum Ausdruck:



Daß bei der Reaktion von Boralkyl mit Cyanid - entsprechend der Alkylierung des freien Cyanidions (mit Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten), die vorwiegend Nitrile liefert, - das Trialkylboran tatsächlich die Form XIIIa angreift, wobei die Trialkylcyanoborane gebildet werden, geht aus den späteren Darstellungen klar hervor. Beim Angriff von XIIIb würden

isomere Trialkylisocyanoboranate $M[R_3B-NC](Ia)$ gebildet werden. Das Cyanid-Isocyanid-Problem ist bei metallorganischen Verbindungen schon öfters behandelt worden^{52,53)}.

1952 wurde von H.Bille²⁷⁾ - bei seinen Versuchen zur Darstellung des Bortricyanids - folgende Umsetzung vorgenommen. Er gab Triäthylboran und Natriumcyanid in ein Bombenrohr und erhitze zwei Stunden im siedenden Wasserbad, dann vier Stunden im Ölbad auf 140-150° und schließlich sechs Stunden auf 150-160°. Das Reaktionsgemisch, das noch immer teilweise flüssig war, wurde dann mit Äther extrahiert; H.Bille isolierte dann Natriumcyanid neben einer ätherischen Lösung von Bortriäthyl. Der Grund für das Mißlingen dieser Umsetzung scheint darin zu liegen, daß eine zu hohe Reaktionstemperatur gewählt worden war und dabei das möglicherweise intermediär gebildete Triäthylcyanoborant wieder in die Ausgangskomponenten zerfiel. Inwieweit das Arbeiten ohne Lösungsmittel den Ablauf der Reaktion beeinflusste, kann von hier aus nicht beurteilt werden.

In einer 1962 veröffentlichten Arbeit formulieren japanische Autoren in einem Bericht über eine Hydrocyanierungsmethode⁵⁴⁾ (bei der sie mit Blausäure in Gegenwart von Aluminiumalkylen arbeiten) ein Komplex-Anion $[(C_2H_5)_3BCN]^-$, das aber nicht näher charakterisiert wird. Die Ausführungen lassen den Schluß zu, daß Triäthylboran mit Blausäure zur Reaktion gebracht wurde. Dabei entstehen aber Bor-Stickstoff-Heterocyclen wie bereits erwähnt wurde (Seite 6).

II. Umsetzung von Trialkylboranen mit Alkalicyaniden

Die Umsetzung von Trialkylboranen R_3B ($R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$) mit Alkalicyaniden kann in Wasser oder in Äther durchgeführt werden⁵⁵⁾.

Im ersten Fall tropft man das Boralkyl zu einer wäßrigen Cyanidlösung; dabei geht das Trialkylboran, das normalerweise mit Wasser nicht mischbar ist, in Lösung und man erhält eine klare, farblose Lösung des Trialkylcyanoborans.

Da dessen Isolierung aus der wäßrigen Lösung aber zu umständlich ist, wird im allgemeinen Äther als Lösungsmittel verwendet. In diesem Fall tropft man reines Boralkyl (oder eine ätherische Lösung) zu einer Suspension von Alkalicyanid in Äther. Dabei geht das Cyanid in Lösung und man erhält eine klare, farblose, ätherische Lösung des Trialkylcyanoborans.

Die Darstellung der Methylverbindung ($R = CH_3$) nimmt einen anderen Verlauf, da Trimethylboran bei Raumtemperatur gasförmig und deshalb schwierig zu handhaben ist.

Für die Umsetzungen werden sowohl Natrium- als auch Kaliumcyanid eingesetzt, wobei das Kaliumsalz vorzuziehen ist; es ist analysenrein im Handel und die Trialkylcyanoborane fallen deshalb in reinerer Form an.

1. Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butyl-cyanoboranat

Tropft man Triäthylboran unter Luftausschluß bei Raumtemperatur zur Suspension einer äquimolaren Menge von Kaliumcyanid in absolutem Äther, so erfolgt eine exotherme Reaktion und das Cyanid löst sich auf. Die farblose, klare Lösung wird von geringen Mengen nicht umgesetzten Cyanids abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält ein farbloses, steifes Öl (XIV), das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, weder bei tiefer Temperatur noch durch sorgfältigstes Entfernen restlichen Lösungsmittels im Hochvakuum.

Einen ersten Beweis, daß die gewünschte Reaktion stattgefunden hat



erbringt das Infrarotspektrum.

Man findet eine intensive Absorptionsbande bei ca. 2140 cm^{-1} , die einer $C\equiv N$ - Dreifachbindung zuzuordnen ist. Gegenüber dem eingesetzten Kaliumcyanid (ν_{CN} bei 2070 cm^{-1}) ist dabei die Absorptionslage um ca. 70 cm^{-1} hypsochrom verschoben.

Die Umsetzungen von Kaliumcyanid mit Tri-n-propylboran und Tri-n-butylboran verlaufen analog und ergeben ebenfalls zähe Öle (XV bzw. XVI). Hier gelingt es aber, die Komplexe in fester Form zu isolieren, wenn das Bortrialkyl mehrfach destilliert und das Kaliumcyanid mehrere Stunden im Hochvakuum (0,05 Torr) bei 100° getrocknet wird.

2. Eigenschaften und Struktur der Trialkylcyanoborane

Tabelle 1

	Rest R	Ausbeute (%)	ν_{CN} (cm^{-1})	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ an B}}$ (cm^{-1})
XVII	CH_3	92	2151	2810
XIV	C_2H_5	99	2141	2804
XV	C_3H_7	91	2138	2790
XVI	C_4H_9	99	2134	2810 ^{x)}

x) Schulter, vermessen als 10 %ige Lösung in CCl_4 ; sonst: KBr.

Die farblosen Verbindungen sind überaus luftempfindlich. Sie lösen sich in Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Tetrachlorkohlenstoff sowie in Wasser (mit stark alkalischer Reaktion); in Petroläther sind sie unlöslich.

Eine Reinigung ist schwierig durchzuführen. Beim Digerieren mit Petroläther, um vom Boralkyl herrührende Verunreinigungen zu entfernen, erfolgt eine Trübung. Es ist zu vermuten, daß dabei das Gleichgewicht



durch die Unlöslichkeit des Kaliumcyanids und die gute Löslichkeit des Boralkyls in Petroläther nach rechts verschoben wird. Eine Reinigung durch Destillation ist ebenfalls unmöglich, da dabei Zerfall in die Ausgangskomponenten erfolgt.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten ist es nicht verwunderlich, daß die Elementaranalysen keine befriedigenden Werte ergeben. Die genaue Charakterisierung der Trialkylcyanoborate wird deshalb über die Tetramethylammoniumsalze vorgenommen (siehe S.15). Bei den Tetraalkylboranaten mußte ähnlich verfahren werden^{6,20}).

Strukturermittlung:

Die schon erwähnte IR-Absorption im Bereich von 2130 - 2150 cm^{-1} zeigt folgenden Verlauf: der mit zunehmender Alkylgröße steigende induktive Effekt der R_3B - Gruppierung bewirkt eine Verschiebung der Nitrilbande zu kleineren Wellenzahlen. Als weitere charakteristische IR-Absorption findet man eine Bande um 2800 cm^{-1} , die von den CH-Valenzschwingungen der Methylengruppen am vierbindigen Boratom herrührt²⁰).

Beim Vergleich mit den von I.Shapiro⁵⁶) diskutierten Spektren der Trialkylborane kann eine im Bereich von 1050 - 1100 cm^{-1} bei den Trialkylcyanoboranaten auftretende Bande der asymmetrischen B-C-Streckschwingung zugeordnet werden. Das Auffinden dieser Bande ist ein Beweis für das Vorliegen der Cyan-Form (I) (siehe S.9).

In Tabelle 2 sind die Frequenzen der asymmetrischen B-C - Streckschwingungen (in cm^{-1}) der Trialkylborane und Trialkylcyanoboranate zusammengefaßt.

Tabelle 2

Rest R	BR_3	$\text{K}[\text{R}_3\text{BCN}]$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{R}_3\text{BCN}]$
CH_3	1156	1052	1042
C_2H_5	1120	1065	1058
C_3H_7	1138	1091	1089
C_4H_9	1127	1098	1097

Die beim Übergang vom Trialkylboran zum Trialkylcyanoborant beobachtete bathochrome Verschiebung ist dabei auf den

Wechsel vom drei- zum vierbindigen Bor zurückzuführen. In Tetraalkylboranaten tritt die B-C-Absorption ebenfalls im Bereich von $1070 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ auf²⁰⁾.

Als Beispiel der weitgehend übereinstimmenden IR-Spektren der Kalium-trialkylcyanoboranate sei das der Äthylverbindung XIV näher diskutiert.

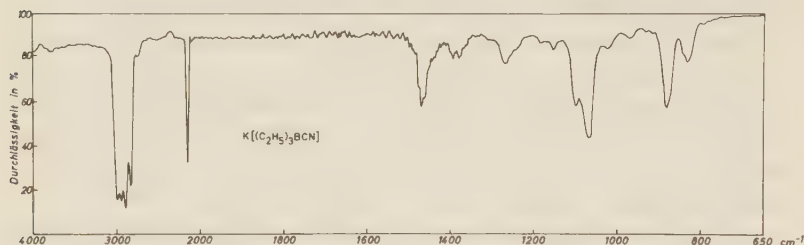


Abb.1: IR-Spektrum der Verbindung XIV

Im Bereich von $2970 - 2860 \text{ cm}^{-1}$ liegen die symmetrischen und asymmetrischen CH-Valenzschwingungen der Alkylgruppen; die Bande bei 2804 cm^{-1} ist einer CH-Valenzschwingung der Methylengruppen zuzuordnen. Die scharfe Absorption der Nitrilgruppe tritt bei 2141 cm^{-1} auf. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Alkylgruppen erscheinen um 1463 cm^{-1} , die symmetrische Deformation der Methylgruppen um 1390 cm^{-1} . Der asymmetrischen B-C-Streckschwingung wird die Bande bei 1065 cm^{-1} zugeschrieben und die bei 877 cm^{-1} befindliche Absorption der CH_2 -rocking-Schwingung.

3. Trimethylcyanoboranat

Als Depotform für Trimethylboran eignet sich das Pyridin-Trimethylboran-Addukt. Diese Verbindung sollte sich in einer nucleophilen Substitutionsreaktion in das Trimethylcyanoboranat überführen lassen:



Die Umsetzung gelingt nicht in siedendem Äther: es erfolgt keine Reaktion. Erhitzt man das Addukt zusammen mit einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung, so löst es sich langsam auf unter Bildung von XVII. Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn man eine Lösung des Adduktes in Tetrahydrofuran zusammen mit Kaliumcyanid zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Abtrennen des nicht umgesetzten Cyanids entfernt man das Lösungsmittel und bringt das Reaktionsgemisch im Hochvakuum zur Trockene (Vertreiben des gebildeten Pyridins). Mit Petroläther wird anschließend das nicht umgesetzte Trimethylboran-Pyridin-Addukt herausgelöst.

Verbindung XVII erhält man in 92 %iger Ausbeute als farblose, feste Substanz. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit den anderen beschriebenen Alkylverbindungen überein (siehe S.12). Die wichtigsten spektralen Daten sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

4. Tetramethylammonium-trialkylcyanoboranate

a) Darstellung und Eigenschaften

Versetzt man die wäßrigen Lösungen der Kalium-trialkylcyanoboranate im Überschuß mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid, so fällt bei der Methylverbindung XVII sofort das kristalline Tetramethylammoniumsalz XVIII aus, das aus Wasser umkristallisiert werden kann. Bei den höheren Homologen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9) entsteht eine Trübung und auf der wäßrigen Phase scheidet sich eine zweite Schicht ab. Diese enthält das jeweilige Reaktionsprodukt, das zunächst als farbloses Öl und - bei den Verbindungen mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und C_3H_7 - nach Trocknen und Umkristallisation (aus Äther/Pentan) als reine kristalline Verbindung (XIX bzw. XX) anfällt. Verbindung XXI ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) ist nicht kristallin.

Einige wichtige Daten der Tetramethylammonium-trialkylcyano-
boranate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Rest R	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	ν_{CN} (cm^{-1})	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ an B}}$ (cm^{-1})
XVIII	CH_3	81	Z. ab 180	2152	2815
XIX	C_2H_5	73	52-53	2150	2806
XX	C_3H_7	71	80-85	2145	2791
XXI	C_4H_9	80-85	flüssig	2140	2790

Die Verbindungen XVIII bis XXI lösen sich in den meisten or-
ganischen Lösungsmitteln (gut in Äther, Tetrahydrofuran,
Aceton und Essigester, schwer in Tetrachlorkohlenstoff), in
Petroläther und Wasser sind sie unlöslich.

Die Verbindungen sind an der Luft verhältnismäßig stabil.

b) Strukturermittlung

Sie erfolgt mittels Elementaranalyse, IR- und H-KMR-Spektrum.

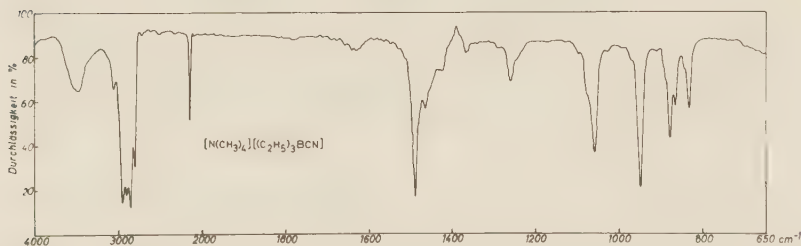


Abb.2: IR-Spektrum der Verbindung XIX

Die charakteristischen IR-Banden sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Als Beispiel sei das Spektrum der Äthylverbindung XIX näher beschrieben. Es setzt sich fast additiv aus dem Spektrum der Kaliumverbindung XIV und dem von Tetramethylammoniumchlorid⁵⁷⁾ zusammen. Folgende Zuordnungen werden getroffen:

3060 cm^{-1}	m	asymmetr. Streckschwingung der $\text{N}^+\text{-CH}_3$ -Gruppen
2950 bis 2850	sst	sym. und asym. Streckschw. der $\text{B-C}_2\text{H}_5$ -Gruppen
2806	st	Streckschwingung der B-CH_2 -Gruppen
2150	m	Streckschwingung der CN-Gruppe
1488	sst	asym. Deformationsschw. der N-CH_3 -Gruppen
1464	m	asym. Deformationsschw. der $\text{B-C}_2\text{H}_5$ -Gruppen
1425 und 1367	s s	sym. Deformationsschw. der N-CH_3 -Gruppen $\text{B-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen
1058	st	
949	sst	Skelett-Schwingungen der Gruppierung $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
878	m	CH_2 -rocking-Schwingung der $\text{B-C}_2\text{H}_5$ -Gruppen.

(Erklärung: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

Diskussion der H-KMR-Spektren:

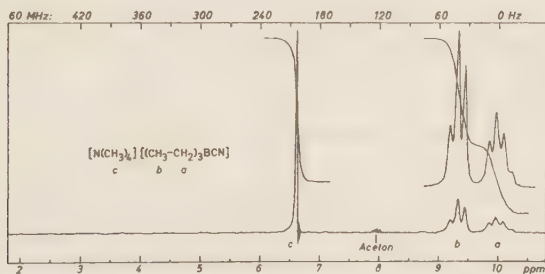


Abb.3: H-KMR-Spektrum der Verbindung XIX (260 mg/ml)

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 22°, innerer Standard: Aceton $\tau = 7,95$, Lösungsmittel: Deuteroaceton) der Verbindung XIX (Abb.3) liegt bei $\tau = 9,7$ bis 10,3 ein etwas verzerrtes Quadruplett mit einer Kopplungskonstanten $J_{ab} = 7,5$ Hz und bei $\tau = 9,05$ bis 9,6 ein etwas verzerrtes Triplett mit der gleichen Kopplungskonstante. Das Quadruplett ist dabei den Methylenprotonen und das Triplett den Methylprotonen der B-Äthyl-Gruppen zuzuordnen.

Eine Verschiebung nach höherem Feld (teilweise über $\tau = 10,0$) und eine höhere Lage als die der Methylprotonen ist charakteristisch für Methylengruppen, die an ein negativ geladenes Metallatom gebunden sind⁵⁸⁾; dies wird auch bei Borverbindungen beobachtet^{59,20,43)}. Das H-KMR-Spektrum des Triäthylborans^{60,61)} zeigt lediglich ein Multiplett bei $\tau = 8,9$. Das Singulett bei $\tau = 6,6$ ist den Protonen der $N(CH_3)_4^-$ Gruppe zuzuschreiben.

Die Integration der einzelnen Gruppen ergibt die geforderten Werte.

Verbindung XVIII gibt ein sehr einfaches Kernresonanzspektrum (60 MHz; Temp.: 22°; innerer Standard: Aceton $\tau = 7,95$; Lösungsmittel: D_2O). Man erhält zwei Singulett bei $\tau = 10,55$ und $\tau = 7,0$ im Verhältnis 3:4, die den Protonen der B- CH_3 - bzw. N- CH_3 -Gruppen zuzuordnen sind.

Auch hier fällt wieder die Verschiebung nach sehr hoher Feldstärke auf. Im Trimethylboran liegt das Singulett bei $\tau = 9,2$ ⁶²⁾, im Lithium-tetramethylboranat bei $\tau = 10,53$ ⁶²⁾.

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz; Temp.: 22°; innerer Standard: Aceton $\tau = 7,95$; Lösungsmittel: Aceton- d_6) der Verbindung XX ist bereits sehr komplex. Das Singulett bei $\tau = 6,55$ ist den Protonen der N- CH_3 -Gruppen zuzuschreiben. Das Multiplett bei $\tau = 8,55$ bis 9,45 umfaßt die CH_3-CH_2 -Reste der Propylgruppen. Die Methylenprotonen erscheinen in einem Multiplett bei $\tau = 9,7$ bis 10,2.

Die Integration der einzelnen Gruppen entspricht dem Vorschlag.

Allgemein wird festgestellt, daß die Signale sehr komplex sind. Dies ist vor allem auf die Bor-Wasserstoff Spin-Spin-Kopplung und die großen J/ν - Werte zurückzuführen.

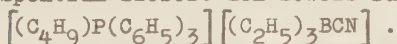
5. Darstellung weiterer Trialkylcyanoborane

Durch Umsetzung der Kalium-trialkylcyanoborane mit Tetramethylammoniumchlorid sind mit Ausnahme der Verbindung XXI ($R = C_4H_9$) kristalline Substanzen erhalten worden, die zur Charakterisierung dienen können.

Deshalb wird versucht, durch Verwendung anderer komplexer Kationen ähnlich gebaute Trialkylcyanoborane herzustellen. So gibt z.B. XVII mit Tetraphenylarsoniumchlorid in wäßriger Lösung sofort ein kristallines Derivat, das aber nicht gereinigt werden kann.

Aus Verbindung XIV und Trimethyl-p-nitrobenzyl-ammoniumchlorid erhält man lediglich ein öliges Derivat, dagegen gelingt folgende Umsetzung. Zu einer wäßrigen Lösung von Kalium-triäthylcyanoborant XIV gibt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von n-Butyl-triphenylphosphonium-bromid. Es entsteht sofort eine milchige Trübung, die nach längerem Anreiben kristallisiert. Durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther erhält man ein farbloses Produkt XXII vom Schmp. $73 - 75^\circ$.

Die Strukturermittlung mittels Elementaranalyse und IR-Spektrum liefert den Beweis für das Vorliegen von



Im IR-Spektrum von XXII findet man neben den Banden, die vom kationischen Teil der Verbindung herrühren (z.B. die für die P-Phenyl-Bindung charakteristischen Frequenzen bei 1443, 1113 und 1000 cm^{-1} , sowie den Schwingungen der aromatischen Reste) die charakteristischen Frequenzen des Boranat-Anions bei 2795 cm^{-1} ($\nu_{CH_2 \text{ an B}}$), 2140 cm^{-1} (ν_{CN}) und 1063 cm^{-1} (ν_{B-C}).

Viele Versuche sind unternommen worden, um ein kristallines Derivat des Tri-n-butyl-cyanoborats zu erhalten.

Mit Tetra-n-butyl-ammoniumbromid und den Methojodiden des Pyridins und Hexamethylentetramins erhält man aber nur viskose Öle. Mit p-Nitrobenzyl-hexamethylentetraminium-chlorid entsteht ein Produkt, das durch mehrmalige Reinigung mit Äther/Petroläther eine farblose Verbindung XXIII vom Schmp. $84 -$

87° ergibt. Verbindung XXIII ist aber zersetzlich und liefert keine zufriedenstellenden Analysenwerte. Das IR-Spektrum von XXIII - mit den charakteristischen Banden bei 2800, 2145 und 1095 cm^{-1} - deutet jedoch auf das Vorliegen von $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2][(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{BCN}]$ hin.

Mit n-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid wiederum erhält man ein viskoses Öl XXIV, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Das Ergebnis der Elementaranalyse und die aus dem IR-Spektrum entnommenen Daten (charakteristische Banden bei 2790 und 2140 cm^{-1}) sichern das Vorliegen der Verbindung $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{BCN}]$.

6. Umsetzung von Trialkylboranen mit Fluoriden bzw. Rhodaniden

Von den Trialkylboranaten $\text{M}[\text{R}_3\text{BX}]$ (siehe S.3) sind nunmehr Vertreter mit $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Alkenyl}, \text{Alkynyl}$ und CN bekannt.

In orientierenden Versuchen sollte festgestellt werden, ob das bei der Darstellung der Cyano-Verbindungen angewandte Syntheseprinzip auch zur Darstellung von Trialkylfluoro- und Trialkylthiocyanato-boranaten $\text{M}[\text{R}_3\text{BF}]$ bzw. $\text{M}[\text{R}_3\text{BSCN}]$ Verwendung finden kann.

Dazu wurden Natrium- bzw. Kaliumfluorid und Kaliumrhodanid in wäßriger Lösung oder als Suspension in Äther mit Triäthyl- und Tri-n-butyl-boran behandelt. In keinem Fall erfolgte Reaktion, weder bei Raumtemperatur noch in der Siedehitze.

In der Zusammenschau ist das Ausbleiben einer Reaktion mit Fluorid nicht verwunderlich. Vom wesentlich nucleophileren Rhodanidion hätte man aber durchaus eine Umsetzung erwarten können.

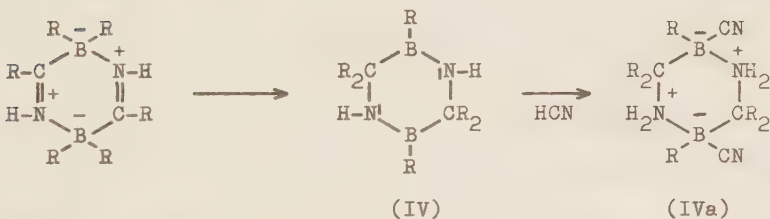
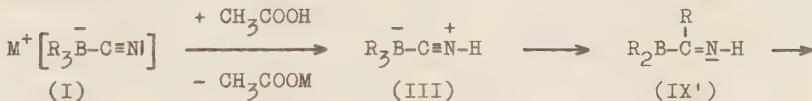
Allerdings muß noch einmal auf den lediglich orientierenden Charakter der unternommenen Versuche hingewiesen werden. Es ist nicht auszuschließen, daß unter modifizierten Bedingungen - in Analogie zu bereits bekannten Aluminiumverbin-

dungen vom Typ $M[R_3AlX]^{63)}$ ($X = \text{Halogen}$) - dennoch die genannten komplexen Borverbindungen dargestellt werden können.

III. Reaktionen von Trialkylcyanoboratanen mit elektro- philen Verbindungen

1. Umsetzung mit Protonensäuren

Durch Umsetzung von Trialkylcyanoboratanen mit Säuren soll der Versuch unternommen werden, die von H.Haußleiter dargestellten Verbindungen IV (siehe S.6) auf anderem Weg zu gewinnen:



Die im Primärschritt entstehende Verbindung III sollte sich zum α -Imino-alkylboran IX' umlagern und dieses sich durch Dimerisierung und Umlagerung zum Heterocyclus IV stabilisieren.

Zu einer wäßrigen Lösung von Kalium-triäthylcyanoboratanat XIV wird langsam wäßrige Essigsäure getropft. Es erfolgt eine schwach exotherme Reaktion und man nimmt den Geruch von Blausäure wahr. Gegen Ende der Säurezugabe scheidet sich auf der wäßrigen Phase eine zweite Schicht ab, die mit Petroläther aufgenommen wird. Sie erweist sich nach Entfernen des Lösungsmittels als Triäthylboran.

Es hat demnach folgende Bruttoreaktion stattgefunden:



wobei der Zerfall wahrscheinlich von Verbindung III ausgeht.

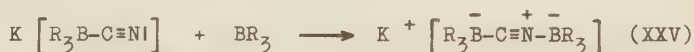
Bei einem zweiten Versuch in Äther, bei dem vor der Säurezugabe der Komplexlösung noch Kaliumcyanid zugesetzt worden war (zur Zurückdrängung der HCN-Abspaltung und Bildung von IVa), konnte ebenfalls kein Heterocyclus erhalten werden. Im IR-Spektrum des aus dem Reaktionsgemisch isolierten Öls tritt neben der Komplexbande bei 2140 cm^{-1} (in XIV) eine zweite komplexe Nitrilbande bei 2230 cm^{-1} auf.

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Beobachtung, daß die Säure $H[(C_6H_5)_3BCN]$ in verdünnter Lösung vollständig dissoziiert ist und mit der Zeit in Blausäure und Triphenylboran zerfällt^{64a}; entsprechend zerfällt Tetraphenylboranat mit Säure in Triphenylboran und Benzol^{64b}.

2. Anlagerung von Borverbindungen

a) Triäthylboran

Nach der Reaktionsgleichung



sollte versucht werden, Verbindungen XXV zu erhalten, von denen bereits zwei Vertreter mit $R = H$ bekannt sind (s.S.5).

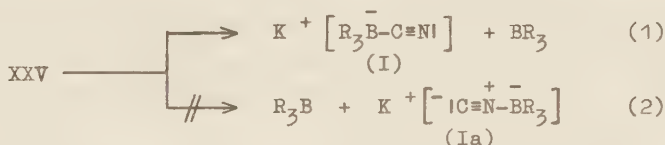
Versetzt man die ölige Verbindung XIV mit überschüssigem Triäthylboran, so bilden sich zwei Phasen. Erst nach Zugabe von Äther erhält man eine homogene Lösung. Das IR-Spektrum einer nach längerer Zeit entnommenen Probe zeigt neben der Komplexbande der Ausgangsverbindung (ν_{CN} : 2141 cm^{-1}) eine zweite Bande im Dreifachbindungsbereich bei 2230 cm^{-1} .

Entfernt man vom Reaktionsgemisch die flüchtigen Bestandteile, so bleibt aber nur XIV zurück (IR-Spektrum!).

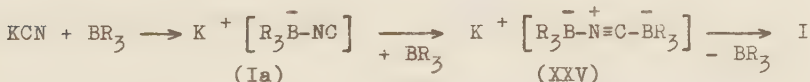
Die Interpretation dieses Verhaltens ergibt, daß sich Verbindung XXV wohl als lockeres Addukt bildet, dieses jedoch beim Versuch der Isolierung zerfällt.

Die bei der Umsetzung beobachtete hypsochrome Verschiebung der $C\equiv N$ - Streckschwingung ($2141 \rightarrow 2230 \text{ cm}^{-1}$) ist vergleichbar mit der bei der Komplexbildung aliphatischer (oder aromatischer) Nitrile mit Bortrichlorid oder -fluorid auftretenden Verschiebung von $90 - 110 \text{ cm}^{-1}$ ⁶⁵⁾.

Der rückläufige Zerfall von XXV nach Schema (1) zeigt anderer-



seits, daß die Verbindungen I in der Cyan-Form vorliegen, weil beim Vorliegen von Ia, d.h. der Isocyan-Form, Ausgangs- und Endprodukt der obigen Reaktion verschiedene Struktur haben müßten, da die Spaltung der B-N - Bindung sehr viel



leichter als die der B-C - Bindung erfolgen sollte. Die Bindungsenergien haben folgende Werte ⁶⁶⁾: B-N 78 kcal/Mol,
B-C 93 kcal/Mol.

Ein weiterer Beweis gegen die Isocyan-Form Ia ist die Tatsache, daß Verbindung XIV in siedendem Äther nicht mit Schwefel reagiert. Untersuchungen anderer Autoren zeigen, daß bei Trialkylcyano- bzw. Trialkylisocyano-silanen ⁶⁷⁾ oder den entsprechenden Germanium-Verbindungen ⁶⁸⁾ jeweils nur die Isocyan-Form mit Schwefel reagiert.

b) Bortrifluorid

Läßt man Bortrifluorid-Ätherat zu einer ätherischen Lösung von XIV tropfen, so erfolgt eine schwach exotherme Reaktion

und eine gallertige Substanz scheidet sich ab; außerdem tritt der Geruch von Triäthylboran auf. Man isoliert eine farblose, borhaltige Substanz, deren IR-Spektrum dem von KBF_4 ähnelt. Da bei ca. 2260 cm^{-1} außerdem eine schwache Bande auftritt, könnte möglicherweise das KCN - Addukt an Bortrifluorid vorliegen. Dessen Bildung wäre folgendermaßen zu formulieren:

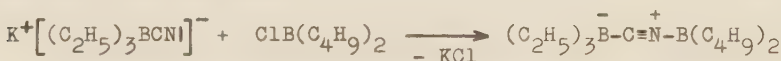


Die isolierte Substanz ist zersetzlich. Die Reaktion wurde nicht näher untersucht.

D.F.Shriver⁶⁹⁾ hat bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Bortrifluorid in Äther ein farbloses Produkt erhalten, das sich beim Entfernen des Lösungsmittels dunkel verfärbte.

c) Chlor-di-n-butyl-boran

Nach dem Reaktionsschema



sollte versucht werden, ein 1:1 - Addukt darzustellen, das sich formal aus Triäthylboran und einem (bisher nicht dargestellten) Bor-isonitril zusammensetzt.

Läßt man eine ätherische Lösung von Di-n-butyl-borchlorid zu einer Lösung von XIV tropfen, so erfolgt zwar keine nennenswerte exotherme Reaktion, es scheidet sich aber Kaliumchlorid (zu 86 %) ab. Nach Entfernen des Äthers bleibt ein Gemisch aus einem farblosen Feststoff und einem zähen, hellgelben Öl zurück. Nach dem IR-Spektrum erweisen sich beide Teile als nahezu identisch, doch gelingt es nicht durch Behandeln im Hochvakuum ($0,01 \text{ Torr} / 50^\circ$) eine vollständige Kristallisation zu erreichen.

Die Analyse dieses luftempfindlichen Reaktionsgemisches liefert keine befriedigenden Werte. Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 2260 cm^{-1} ist allerdings ein Hinweis auf das Vorhandensein der Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{N}-$. Die 1:1 - Addukte von G.Bittner⁴¹⁾ (z.B. VI, S.6) absorbieren von $2225 - 2275 \text{ cm}^{-1}$.

3. Alkylierung und Arylierung

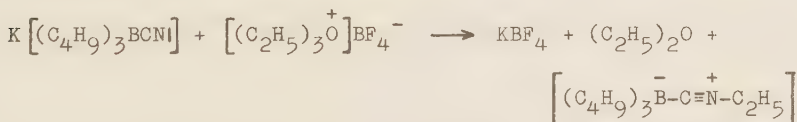
Unter der Voraussetzung, daß sich Trialkylcyanoborane I am Stickstoff alkylieren oder arylieren lassen



sollten über die Addukte VIII nach dem auf Seite 7 beschriebenen Reaktionsverlauf die bereits bekannten 2,5-Dibora-dihydropyrazine X entstehen^{43,70,71}).

Entsprechend dem Vorgang bei Nitrilen werden als Alkylierungsmittel Oxoniumsalze und zur Einführung von Phenylresten Diazoniumsalze verwendet⁷²).

Bei der Zugabe einer Lösung von Triäthylloxoniumtetrafluoroborat zur ätherischen Lösung von Kalium-tri-n-butyl-cyanoborant XVI erfolgt eine exotherme Reaktion. Es scheidet sich eine gallertige Substanz ab und man nimmt den typischen Isocyanid-Geruch wahr. Der gebildete Feststoff erweist sich zwar als das nach



zu erwartende Kaliumtetrafluoroborat, aus dem - durch Abziehen der Lösungsmittel - erhaltenen gelben Öl kann aber kein Diboradihydropyrazin isoliert werden.

Oxidiert man das gelbe Öl mit Perhydrol, so kann man aus der Reaktionslösung mittels 2,4-Dinitro-phenylhydrazin Di-n-butylketon isolieren. Weitere Substanzen können nicht gefaßt bzw. nicht identifiziert werden.

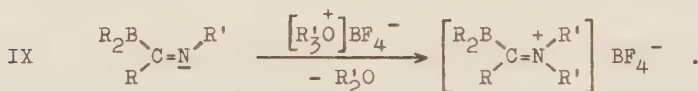
Bei der entsprechenden Reaktion von XIV mit Triäthylloxoniumtetrafluoroborat wird nach Abtrennen des Kaliumtetrafluoroborats ebenfalls ein gelbes Öl erhalten, dessen IR-Spektrum zwei komplexe Nitrilbanden bei 2150 und 2230 cm^{-1} sowie eine starke Bande bei 1710 cm^{-1} aufweist.

Die Umsetzung von XIV mit Benzoldiazoniumtetrafluorborat (in Aceton oder Äther) brachte ebenfalls kein befriedigendes Ergebnis. Zwar erfolgte schon bei Raumtemperatur eine Reaktion unter Verfärbung, Stickstoffabspaltung und Abscheidung von Kaliumtetrafluorborat (in nahezu quantitativer Ausbeute), aus dem isolierten rotbraunen Öl konnte aber keine definierte Verbindung erhalten werden.

Auf dieser Stufe wurden die Untersuchungen abgebrochen, weil mit Sicherheit feststand, daß sich die gewünschten Bor-Stickstoff-Heterocyklen, nach denen vor allem gesucht worden war, bei den Umsetzungen nicht gebildet hatten.

Der Versuch einer Deutung dieser Tatsache muß davon ausgehen, daß hier andere Reaktionspartner als bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit Isonitrilen vorliegen.

Das aus dem Primäraddukt VIII entstehende Iminoalkylboran IX könnte - als Azomethin - durchaus einer weiteren Alkylierung (oder Arylierung) unterliegen (wie dies bei Schiffischen Basen der Fall ist⁷³⁾), noch bevor es sich dimerisiert:



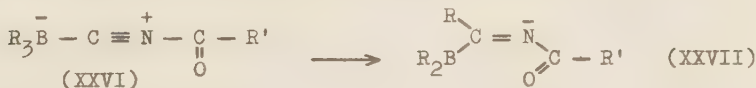
Andererseits könnte das Addukt VIII auch mit noch nicht alkylierter Ausgangsverbindung (XIV bzw. XVI) weiterreagieren und damit der Möglichkeit zur Dimerisierung entzogen sein.

IV. Die Reaktion von Trialkylcyanoboratanen mit Säurechloriden

Die große Reaktionsfähigkeit des Halogens in Säurechloriden sollte bei folgender Reaktion ausgenutzt werden:



Das dabei entstehende Betain XXVI, eine N-Acyl-nitrilium-Verbindung (formal aus Trialkylboran und - nicht bekanntem - Acylisocyanid entstanden zu denken), sollte nicht beständig sein und es wurde erwartet, daß es - über ein α -N-Acylimino-alkylboran XXVII - in einen 5-gliedrigen Bor-Heterocyclus XXVIII übergeht, der sich unter Ladungsausgleich zu einer isomeren Verbindung XXIX umlagern könnte:



Der Übergang XXVII $\longrightarrow$ XXVIII ist deshalb zu erwarten, weil bei der Knüpfung einer B-O - Bindung eine σ -Bindungsenergie von ca. 93 kcal/Mol frei wird⁶⁵⁾.

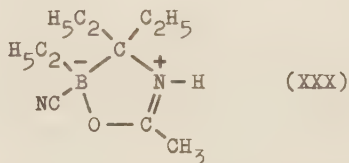
Die Umlagerung von XXVIII in das ladungsfreie 2,3,3,5-Tetraalkyl-1-oxa-2-bora-4-aza-cyclopenten-(4) XXIX durch anionotrope Wanderung eines Alkylrestes vom Bor an das benachbarte Kohlenstoffatom tritt auch bei vergleichbaren Reaktionen, die zu anderen Bor-Heterocyclen führen, auf⁴⁴⁾.

Ein direkter Übergang von XXVII nach XXIX - innerhalb eines Synchronprozesses - kann aber nicht ausgeschlossen werden.

1. Umsetzung von Kalium-triäthylcyanoboratanat mit Acetylchlorid

Zur Darstellung des postulierten Bor-Heterocyclus wurde eine in der üblichen Weise dargestellte ätherische Lösung von Kalium-triäthylcyanoboratanat XIV - zunächst bei Raumtemperatur - mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht. Im Verlauf einer schwach exothermen Reaktion schied sich Kaliumchlorid ab, während sich die Reaktionslösung dunkel verfärbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels und der leichtflüchtigen Bestandteile vom Reaktionsgemisch, das einen typischen Boralkyl-Geruch aufwies, erhielt man ein dunkelrotes Öl, das einer Hochvakuumdestillation unterworfen wurde. Im Bereich von 100-130°/0,001 Torr destillierte ein gelb, später rot gefärbtes zähes Öl über (Hauptmenge bei 120-130°), das zögernd kristallisierte. Durch Umfällen aus Methanol/Wasser wurde daraus eine farblose Substanz XXX vom Schmp. 133 - 135° erhalten.

Aus den Daten der Elementaranalyse, dem Massenspektrum, den IR- und H-KMR-Spektren, sowie aus den Reaktionen und den Produkten des chemischen Abbaus, wurde folgende Struktur ermittelt:



Die erhaltene Verbindung, 2-Cyano-2,3,3-triäthyl-5-methyl-1-oxa-2-borinata-4-azonia-cyclopenten-(4) XXX, zur Nomenklatur vgl.⁷⁴⁾, ist also ein HCN - Addukt der erwarteten Verbindung XXIX (mit R = C₂H₅ und R' = CH₃).

2. Strukturermittlung

a) IR-Spektrum

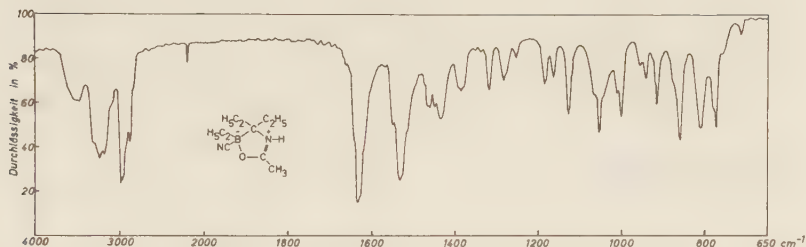
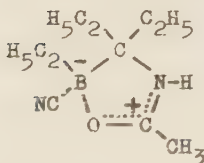


Abb.4: IR-Spektrum der Verbindung XXX

Zum Strukturbeweis dienen vor allem die folgenden Banden. Die NH-Valenzschwingung als aufgespaltene Bande um 3200 cm^{-1} , die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2203 cm^{-1} und die beiden starken Banden bei 1630 und 1530 cm^{-1} . Die relativ schwache Intensität der ν_{CN} -Schwingung muß dahingehend interpretiert werden, daß die Polarisierbarkeit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung durch den elektronenziehenden Charakter des Ringsystems herabgesetzt wird (vgl. ³⁰). Die Verfestigung der Dreifachbindung bewirkt außerdem die relativ hohe Lage der Bande; vgl. ν_{CN} in XIV : 2141 cm^{-1} .

Verbindung XXX kann auch folgendermaßen formuliert werden.

Für die Schwingung der Gruppierung



ist gegenüber einer reinen $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Absorption eine bathochrome Verschiebung zu erwarten (Absorption un-

gefähr bei 1600 cm^{-1}); die NH-Deformationsschwingung sollte aber ebenfalls in diesem Bereich absorbieren.

Die beiden Signale bei 1630 und 1530 cm^{-1} dürften deshalb von gekoppelten Schwingungen der σ_{NH} - und ν_{NCO} -Frequenzen herühren (siehe auch S.45).

Die CH-Valenzschwingungen liegen im Bereich von 2980 bis 2820 cm^{-1} , die Deformationsschwingungen bei 1380 cm^{-1} (δ_{CH_3}) und um 1450 cm^{-1} (δ_{CH_2}).

Wichtig ist weiterhin das Fehlen einer starken Absorption im Bereich von 1350 bis 1310 cm^{-1} , wo die B-O - Streckschwingung in Verbindungen mit dreibindigem Boratom auftritt. Im vierbindigen Bor ist die B-O -Absorption bathochrom verschoben und wenig intensiv. Ihr ist die Bande bei 1282 cm^{-1} zuzuordnen.

b) H-KMR-Spektrum

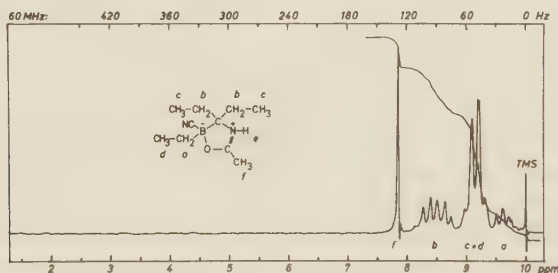


Abb.5: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXX (200 mg/ml)

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 22°, innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: DMSO- d_6) umfaßt das Multiplett bei $\tau = 9,4$ bis 9,9 die Methylenprotonen der B-Äthyl-Gruppe. Im Multiplett bei $\tau = 8,8$ bis 9,4 sind die Methylgruppen sämtlicher Äthylreste (eine B-Äthyl-Gruppe und zwei C-Äthyl-Gruppen) enthalten. Die beiden Methylengruppen der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}$ -Gruppierung bewirken das Signal bei $\tau = 8,0$ bis 8,8 (zwei ineinanderliegende verzerrte Quadrupletts). Die Protonen der C-Methyl-Gruppe erscheinen in einem scharfen Singulett bei $\tau = 7,85$. Das NH-Proton ist im abgebildeten Spektrum nicht enthalten. Es erscheint - bei den angegebenen Bedingungen - als relativ breites Singulett bei $\tau = -0,2$.

Die Integration erbringt die geforderten Werte.

c) Massenspektrum

Das Molekülion $[M]^+$ erscheint mit geringer Intensität bei $m/e = 194$. Es enthält ein Boratom; das Isotopenverhältnis von 4,1 : 1 entspricht der natürlichen Zusammensetzung. Charakteristische Bruchstücke findet man u.a. bei $m/e = 179$ ($M - 15 \hat{=} \cdot CH_3$), 165 ($M - 29 \hat{=} \cdot C_2H_5$, Basepeak), 152 ($179 - 27 \hat{=} HCN$) und 138 ($165 - 27 \hat{=} HCN$). Die zu diesen Fragmentierungen gehörenden metastabilen Ionen sind vorhanden. Ein charakteristisches borfreies Fragment findet sich bei $m/e = 111$ ($165 - 54 \hat{=} HO-B-CN$); ihm kommt die Struktur eines Azirins zu (siehe S.51).

d) UV-Spektrum

Die $\begin{smallmatrix} + \\ \diagup \text{C} = \text{N} \diagdown \end{smallmatrix}$ -Gruppierung läßt im ultravioletten Spektralbereich eine mittelstarke Absorption erwarten und zwar zwischen 210 und 220 $m\mu$.

Verbindung XXX hat in Äthanol ein Maximum bei 211 $m\mu$ ($\epsilon = 1900$).

3. Reaktionsablauf

Die Umsetzung von XIV mit Acetylchlorid hatte nicht ganz den erwarteten Reaktionsverlauf genommen: statt der Verbindung XXIX wurde deren HCN-Addukt XXX erhalten.

Da das formale Additionsprodukt den Cyanwasserstoff entweder aus den Ausgangsverbindungen oder aus einer - bei der Reaktion entstehenden - Zwischenstufe entnehmen muß, bedeutet dies, daß nur 50 % der eingesetzten Substanzen im Endprodukt erscheinen können.

Die Bruttogleichung lautet daher wie folgt:



legt man dies bei der Bestimmung der Ausbeute zugrunde, so zeigt sich, daß Verbindung XXX als Rohprodukt (d.h. in Form des ersten Destillats) in einer Ausbeute von 70 bis 85 %

erhalten wird. Die Ausbeute an analysenreinem Endprodukt XXX beträgt - wegen der verlustreichen Reinigung - 40 bis 50 %.

Die Verbindung ist löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Pentan; aus Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff kann sie umkristallisiert werden (Schmp.: 133 - 135°).

Das Reaktionsgemisch verfärbt sich bei der Darstellung von XXX bei Raumtemperatur (wie bereits beschrieben wurde) ziemlich dunkel. Die Abänderung der Reaktionstemperatur schafft aber keine Abhilfe. Wenn die Reaktion einsetzt, erkennbar am ausfallenden Kaliumchlorid, erfolgt kurz darauf die Verfärbung; dies ist der Fall bei Temperaturen bis unter -20°. Bei -78° findet keine Reaktion statt.

Kaliumchlorid wird immer in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Nach obiger Bruttogleichung wird daneben Triäthylboran gebildet.

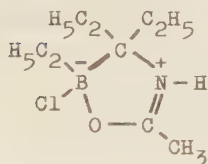
Arbeitet man mit sehr wenig Lösungsmittel, es liegt dann eine ziemlich viskose Flüssigkeit vor, so wird mit zunehmender Versuchsdauer (d.h. während der Zugabe unverdünnten Acetylchlorids) das Reaktionsgemisch immer dünnflüssiger. Bei der Destillation wird eine farblose, an der Luft brennbare Flüssigkeit erhalten, die sich durch gaschromatographische und IR-spektroskopische Identifizierung als Triäthylboran erweist; Ausbeute über 60 % (bezogen auf obige Bruttogleichung).

Eine eingehende Diskussion des Reaktionsmechanismus erfolgt im Anschluß an die Darlegung der chemischen Eigenschaften und Reaktionen dieses neuartigen Ringsystems.

4. Reaktion von XXX mit Salzsäure

Erhitzt man eine Lösung von XXX in Methanol zusammen mit verdünnter Salzsäure auf ca. 90°, so erfolgt Abspaltung von Cyanwasserstoff (nachzuweisen durch Fällung als Silbercyanid) und man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute eine Ver-

bindung XXXI, die sich als "Hydrochlorid" des Grundkörpers XXIX erweist.

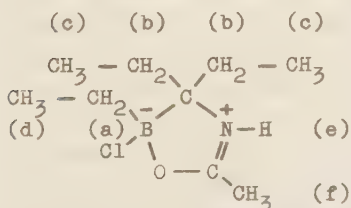


Die farblose Substanz schmilzt bei 123-125°; sie ist unlöslich in Äther und Aceton, löslich in Wasser. Verbindung XXXI gibt - im Gegensatz zu XXX - mit wäßriger Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag.

Die B-Cl -Bindung hat trotzdem kovalenten Charakter wie Massen- und IR-Spektrum zeigen. Das Abdissoziieren eines Chlorid-Anions wird jedoch durch das negative Boratom erleichtert. Außerdem ist Cl⁻ weniger nucleophil als z.B. CN⁻ oder OH⁻.

Im IR-Spektrum von XXXI, das dem von Verbindung XXX ähnlich ist, findet man bei 3250 cm⁻¹ die NH-Valenzschwingung und die gekoppelten Schwingungen der NCO -Gruppierung bei 1632 und 1513 cm⁻¹. Die CN-Valenzschwingung ist natürlich verschwunden. Im Bereich um 800 cm⁻¹ tritt eine breite Bande auf, die von der B-Cl -Valenzschwingung herrühren könnte. (Die Additionsverbindungen von Bortrichlorid mit Pyridin und Trimethylamin weisen starke Banden im Bereich von 720 bis 790 cm⁻¹ auf⁷⁵⁾).

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 28°, äußerer Standard: TMS, Lösungsmittel: D₂O, Konzentration: 105 mg/ml) der Verbindung XXXI findet man die Methylprotonen (f) als scharfes Singulett bei $\tau = 7,7$ und



die Methylenprotonen (b) als verzerrtes Quadruplett bei $\tau = 8,35$ ($J_{bc} = 7,5$ Hz). Die Protonen der Gruppen (a), (c) und (d) erscheinen in einem Multiplett bei $\tau = 8,75$ bis 9,65. Das N-H -Proton er-

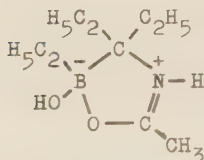
scheint nicht, da beim Vermessen in D₂O ein H-D -Austausch erfolgt. Die Integration gibt die geforderten Werte.

Im Massenspektrum von XXXI erscheint das Molekülion $[M]^+$ mit geringer Intensität bei $m/e = 203$ mit dem zugehörigen ^{37}Cl -Isotopenpeak bei $m/e = 205$ (Verhältnis 3,2 : 1, entsprechend der natürlichen Zusammensetzung). Es treten folgende Fragmentierungen auf: Abspaltung von $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ($m/e = 174$ bzw. 176), von $\cdot\text{CH}_3$ ($m/e = 188$ bzw. 190) und von $\cdot\text{Cl}$ sowie HCl . Das borfreie Fragment bei $m/e = 111$ tritt ebenfalls auf.

5. Umsetzung von XXXI mit Natronlauge

Benandelt man eine wäßrige Lösung von XXXI mit verdünnter Natronlauge, so läßt sich aus dem Ätherextrakt eine farblose Substanz vom Schmp. $110-113^\circ$ isolieren; Ausbeute: 70 %.

Für diese Substanz XXXII ermittelt man aus den Daten der Elementaranalyse, dem IR-, H-KMR- und Massenspektrum sowie aus der chemischen Analyse nicht Struktur XXIX ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$), sondern die Struktur dessen "Hydrats".



Verbindung XXXII ist löslich in Äther, Aceton und Chloroform, aus Tetrachlorkohlenstoff kann sie umkristallisiert werden.

Beim längeren Erhitzen auf 100° im Vakuum (1 Torr) wird sie nicht

verändert, d.h. eine Wasserabspaltung ist nicht möglich (vgl. dazu S.40/44).

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 28° , innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CDCl_3) der Verbindung XXXII zeigt bei $\tau = 7,9$ das scharfe Singulett der C-Methyl-Gruppe. Die Methylenprotonen der B-Äthyl-Gruppe liegen bei $\tau = 9,4$ bis $9,8$. Das Multipllett bei $\tau = 8,85$ bis $9,4$ umfaßt die Methylenprotonen sämtlicher Äthylgruppen. Die Signalgruppe bei $\tau = 8,2$ bis $8,85$, die als verzerrtes Quadruplett mit überlagertem Singulett zu deuten ist, enthält die Methylenprotonen der C-Äthyl-Gruppen und das Proton der OH - Gruppe. Der Beweis gelingt dadurch, daß nach Zusatz von D_2O - durch

H-D -Austausch - das Singulett verschwindet und sich die Zahl der Protonen um eins vermindert.
Das NH-Proton schließlich liegt bei $\tau = 1,7$.
Die Integration stimmt mit dieser Interpretation überein.

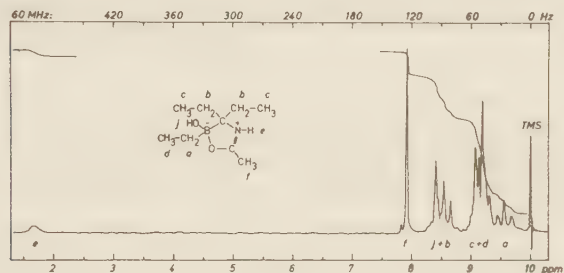


Abb.6: H-NMR-Spektrum der Verbindung XXXII (110 mg/ml)

Im IR-Spektrum der Verbindung XXXII sind folgende Banden charakteristisch.

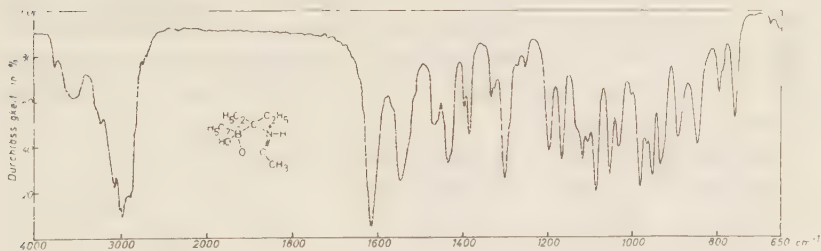


Abb.7: IR-Spektrum der Verbindung XXXII

Im Bereich von 3265 bis 2820 cm^{-1} liegen die OH-, NH- und CH-Valenzschwingungen. Die gekoppelten Schwingungen der NCO-Gruppierung absorbieren bei 1615 und 1548 cm^{-1} . Die Bande bei 1299 cm^{-1} ist der B-OH -Streckschwingung (wahrscheinlich als Kombinationsbande mit der δ_{OH} -Schwingung) zuzuordnen.

Im Massenspektrum der Verbindung XXXII erscheint das Molekülion $[M]^+$ mit geringer Intensität bei $m/e = 185$. Es enthält ein Boratom mit dem Isotopenverhältnis 4,2:1 (entsprechend der natürlichen Zusammensetzung). Die Fragmentierung beginnt mit der Abspaltung von $\cdot C_2H_5$ (zu $m/e = 156$) oder $\cdot CH_3$ (zu $m/e = 170$). Auch hier findet sich das charakteristische borfreie Fragment bei $m/e = 111$. Es entsteht nach: $185 - 74$ ($\hat{=} C_2H_5B(OH)_2$) oder $156 - 45$ ($\hat{=} \cdot B(OH)_2$).

Reaktionen:

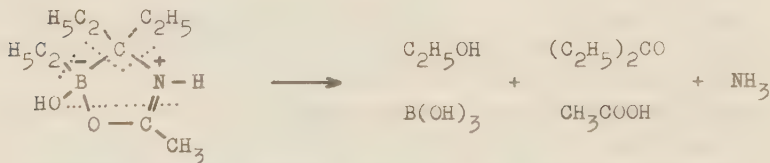
Verbindung XXXII kann durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung wieder in das "Hydrochlorid" XXXI übergeführt werden.

Die direkte Darstellung des "Hydrats" XXXII aus dem "HCN-Addukt" XXX - durch Kochen mit Natronlauge - gelingt nicht. (Ebensowenig war der Austausch der Cyangruppe in XXX - beim Erhitzen einer Lösung in Tetrahydrofuran mit Eisessig - gegen den Acetat-Rest möglich).

6. Der chemische Abbau des Ringsystems

Der chemische Strukturbeweis des Ringsystems XXIX gelingt mit der bei Borverbindungen häufig angewandten Methode der Oxidation mit wäßrig-alkalischem Wasserstoffperoxid⁷⁰⁾ in ätherischer Lösung.

Der Abbau wird an Verbindung XXXII vorgenommen.



Dabei erhält man die erwarteten Bruchstücke. Diäthylketon (62 %) und Äthanol (32 %) wurden gaschromatographisch bzw. als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert, Borsäure (70 %)

IR-spektroskopisch in Form des Natriumtetraborat-Dekahydrats. Das bei der Reaktion entweichende Ammoniak wurde nicht bestimmt, Essigsäure nur qualitativ nachgewiesen.

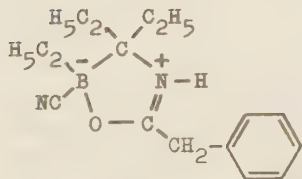
7. Umsetzung von Kalium-triäthylcyanoboranat mit Phenylacetylchlorid

Bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Kalium-triäthylcyanoboranat XIV mit Phenylacetylchlorid bei Raumtemperatur scheidet sich sofort Kaliumchlorid ab, die Reaktionslösung färbt sich gelb. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile erhält man ein orangefarbenes Öl.

Ein IR-Spektrum dieses Rohprodukts zeigt folgende charakteristische Banden: 2815 (m), 2220 (st), 1765 (m), 1607 (st) und 1520 cm^{-1} (m); Deutung siehe S.47.

Das Reaktionsprodukt konnte nicht destilliert werden (0,03 Torr, Badtemp.: bis 175°); die eingesetzte Substanz färbte sich dabei rotbraun, in der Kühlfalle kondensierte sich Triäthylboran.

Durch Behandeln mit Methanol/Wasser wird aus dem Destillationsrückstand eine farblose Substanz XXXIII isoliert, deren Struktur sich wiederum vom Grundkörper XXIX ableitet: sie ist das Benzyl-Analoge der Verbindung XXX.



Verbindung XXXIII, die in einer Ausbeute von fast 80 % erhalten wird, hat einen Schmp. von $120 - 123^{\circ}$. Sie ist sehr gut löslich in Aceton und Methanol, mäßig in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, unlöslich ist sie in Wasser.

Das IR-Spektrum von XXXIII schließt sich eng an das der Verbindung XXX an.

Die zum Aromaten gehörenden Banden liegen bei 3055 (CH-Valenz-), 1590 (als Schulter) und 1496 (C=C-Valenz-) sowie

bei 732 und 694 cm^{-1} (CH-wagging-Schwingung).

Im Bereich von $3255 - 3135\text{ cm}^{-1}$ erscheint die NH-Valenzschwingung als aufgespaltene Bande. Die CH-Valenzschwingungen befinden sich bei $2975 - 2870\text{ cm}^{-1}$ mit einer - für Methylen-gruppen am vierbindigen Boratom charakteristischen - Schulter bei 2815 cm^{-1} . Die Bande bei 2201 cm^{-1} ist wiederum der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung und das Dublett bei 1615 und 1525 cm^{-1} der NCO-Gruppierung zuzuordnen.

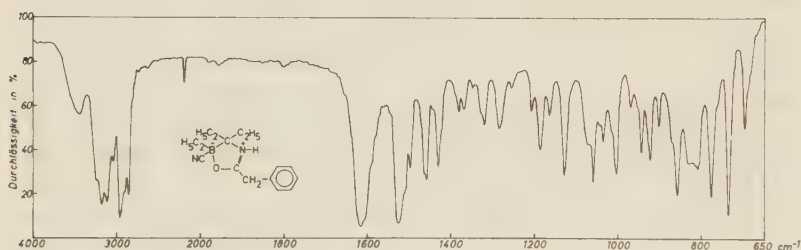


Abb.8: IR-Spektrum der Verbindung XXXIII

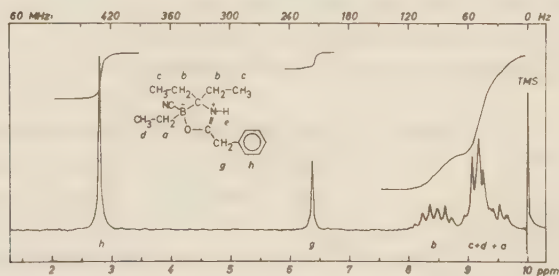


Abb.9: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXIII (190 mg/ml)

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 23° , innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CDCl_3) der Verbindung XXXIII umfaßt das Multiplett bei $\tau = 8,85$ bis $9,85$ die Methylprotonen sämtlicher Äthylgruppen und die Methylenprotonen der B-Äthyl-

Gruppe. Im Multiplett bei $\tau = 8,0$ bis $8,85$ sind die Methylenprotonen der beiden C-Äthyl-Gruppen enthalten. Die scharfen Singulettts bei $\tau = 6,35$ und $2,8$ sind den benzyllischen bzw. aromatischen Protonen zuzuordnen. Das NH-Proton liegt bei $\tau = 1,2$ als breites Singulett.

Die Integration gibt ein Verhältnis von $11:4:2:5:1$ und entspricht somit dem Strukturvorschlag.

Im Massenspektrum der Verbindung XXXIII erscheint das Molekulation $[M]^+$ mit geringer Intensität bei $m/e = 270$. Es enthält ein Boratom; das Isotopenverhältnis $270:269$ entspricht mit $4,2:1$ der natürlichen Zusammensetzung. Charakteristische Bruchstücke findet man bei $m/e = 255$ ($M-15 \triangleq \cdot CH_3$), 243 ($M-27 \triangleq HCN$), 241 ($M-29 \triangleq \cdot C_2H_5$) und 215 ($241-26 \triangleq \cdot CN$). Das charakteristische borfreie Fragment mit der Azirin-Struktur findet sich hier bei $m/e = 187$. Es entsteht nach: $241 - 54$ ($\triangleq HO-\text{B}-CN$); das zugehörige metastabile Ion m^* liegt bei $m/e = 145$.

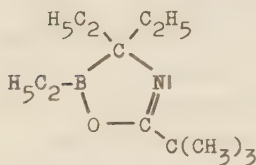
8. Umsetzung von Kalium-triäthylcyanoboranat mit Trimethylacetylchlorid

Bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Kalium-triäthylcyanoboranat XIV mit Trimethylacetylchlorid bei Raumtemperatur scheidet sich ebenfalls Kaliumchlorid ab, die Lösung färbt sich fahlgelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine leichtbewegliche gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von $90 - 95\%$.

Das IR-Spektrum dieses Rohprodukts zeigt als auffallendes Merkmal eine sehr starke Bande bei 1660 cm^{-1} .

Die Destillation gibt Verbindung XXXIV als farblose Flüssigkeit. Sorgt man dabei und auch bei allen vorangehenden Handhabungen nicht für peinlichen Luftausschluß, so enthält der Destillationsrückstand (eine zähe, gelbe Masse) wechselnde Mengen der später beschriebenen Substanz XXXVI (siehe S.44), die sich durch ihre charakteristischen IR-Banden unschwer zu erkennen gibt.

Substanz XXXIV erweist sich bei der näheren Untersuchung als erster Vertreter des Grundtyps XXIX (siehe S.27). Sie wird mit einer Reinausbeute von fast 70 % erhalten.



Die farblose Flüssigkeit ($\rho = 0,887$) siedet bei $79^{\circ}/12$ Torr. Sie wird beim Stehen (unter Stickstoff) im Tageslicht gelb. Bei Luftzutritt scheidet sich XXXVI als farbloser Feststoff ab. Deshalb ist die Elementaranalyse schwierig durchzu-

führen und ergibt einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffwert.

Die Substanz XXXIV ist nur im Dunkeln und unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ohne Zersetzung haltbar.

Das IR-Spektrum der Verbindung XXXIV unterscheidet sich in sehr charakteristischer Weise von den bisher besprochenen Spektren der HCN-, HCl- und H_2O -Addukte an das Grundgerüst.

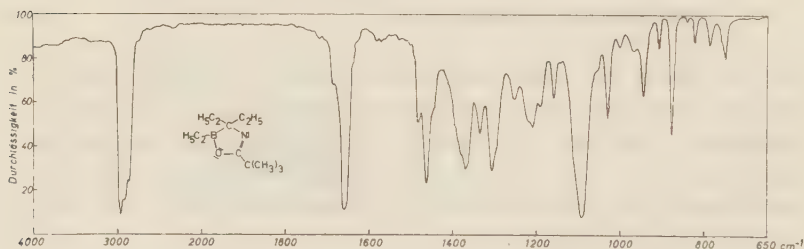


Abb.10: IR-Spektrum der Verbindung XXXIV

Zwischen 2980 und 2880 cm^{-1} liegen die CH-Valenzschwingungen. Die sehr starke Bande bei 1660 cm^{-1} (mit einer höherfrequenten Schulter bei 1687 cm^{-1}) muß - nach Lage und Intensität - der ladungsfreien $-O-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{N}-$ -Gruppierung zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu gibt die Gruppierung $-O-\overset{\cdot}{C}=\overset{+}{N}-$ in den

Verbindungen XXX bis XXXIII zwei Banden zwischen 1630 und 1510 cm^{-1} !

Die asymmetrischen und symmetrischen CH-Deformationsschwingungen befinden sich bei $1480 - 1461$ bzw. bei $1378 - 1367\text{ cm}^{-1}$. Die Lage der B-O-Streckschwingung bei 1304 cm^{-1} (mit mittelstarker Intensität) entspricht der Erwartung und den Literaturangaben⁷⁷⁾ für dreibindiges Bor in cyclischen Verbindungen. Die Bande mittlerer Intensität bei 1205 cm^{-1} kann der B-C-Streckschwingung zugeordnet werden, während die sehr starke Absorption bei 1087 cm^{-1} von der C-O-Valenzschwingung herrührt.

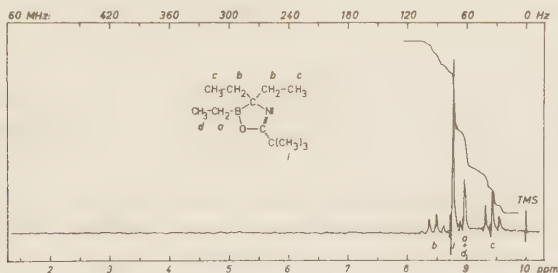


Abb.11: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXIV (315 mg/ml)

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 22° , innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CCl_4) der Verbindung XXXIV erscheinen die Methylenprotonen der beiden C-Äthyl-Gruppen als etwas verzerrtes Quadruplett bei $\tau = 8,45$ (mit der Kopplungskonstante $J_{bc} = 7,5\text{ Hz}$). Das scharfe Singulett bei $\tau = 8,75$ ist der tert.-Butyl-Gruppe, das bei $\tau = 8,95$ der B-Äthyl-Gruppe zuzuordnen. Das Zusammenfallen der Signale der Methylen- und Methylprotonen in Verbindungen mit der B- C_2H_5 -Gruppierung wurde schon auf S.18 erörtert. Das etwas verzerrte Triplet bei $\tau = 9,45$ (mit der Kopplungskonstante $J_{bc} = 7,5\text{ Hz}$) umfaßt die Methylprotonen der beiden C-Äthyl-Gruppen. Die Integration mit einem Verhältnis von 4:9:5:6 steht in Einklang mit dem Strukturvorschlag.

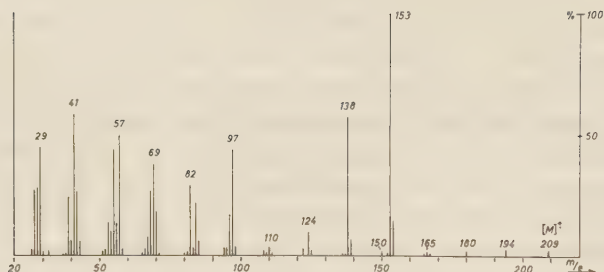
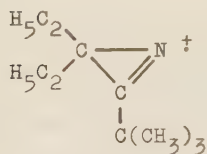


Abb.12: Massenspektrum der Verbindung XXXIV

Im Massenspektrum der Verbindung XXXIV liegt das Molekülion $[M]^+$ bei $m/e = 209$ mit geringer Intensität. Die Fragmentierung beginnt mit der Abspaltung von Äthyl- und Methylradikalen: $m/e = 194$ ($M-15$), 180 ($M-29$), 165 ($180 - \cdot CH_3$) und 150 ($165 - \cdot CH_3$). Das charakteristische borfreie Fragment bei $m/e = 153$ (Basepeak) entsteht hier durch direkte Fragmentierung des Molekülions: $209 - 56 \triangleq O=B-C_2H_5$.



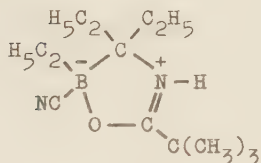
Das Azirin-Radikalion fragmentiert dann bevorzugt unter Abspaltung eines Bruchstücks der Masse 56 (=Isobuten) zu $m/e = 97$ bzw. unter Abspaltung eines Methylradikals zu $m/e = 138$. (Vgl. S.51).

9. Reaktionen der Verbindung XXXIV

a) Anlagerung von Cyanwasserstoff

Leitet man überschüssige Blausäure in eine ätherische Lösung von XXXIV ein, so erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Öl, das langsam kristallisiert; Ausbeute: 96 %.

Diese Verbindung XXXV erweist sich als "HCN-Addukt" der Verbindung XXXIV.



Substanz XXXV schmilzt bei 91,5 - 93,5°; sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Methanol, schwerlöslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Sie entspricht Verbindung XXX.

Das IR-Spektrum der Verbindung XXXV ist weitgehend identisch mit dem der Verbindung XXX (siehe S.29) und kann somit entsprechend diskutiert werden.

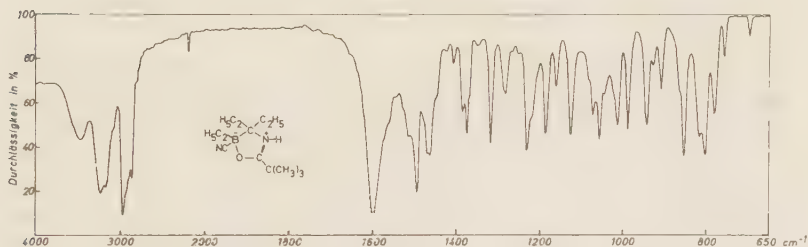


Abb.13: IR-Spektrum der Verbindung XXXV

Die charakteristischen Banden liegen um 3200 cm⁻¹ (ν_{NH}), bei 2202 (ν_{CN}), 1595 und 1492 (δ_{NH} + ν_{NCO}) sowie bei 1279 cm⁻¹ (ν_{BO}).

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 23°, innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CCl₄, Konzentration: 240 mg/ml) der Verbindung XXXV zeigt um τ = 8,4 das Multiplett der Methylenprotonen am C-Atom, dem bei τ = 8,75 das scharfe Singulett der Protonen der tert.-Butyl-Gruppe überlagert ist. Ein weiteres Multiplett um τ = 9,1 beinhaltet die Methylprotonen sämtlicher Äthylgruppen und ein drittes Multiplett

um $\tau = 9,55$ die Methylenprotonen am Boratom. Das NH-Proton erscheint als breites Singulett bei $\tau = 0,8$. Die Integration ergibt die geforderten Werte.

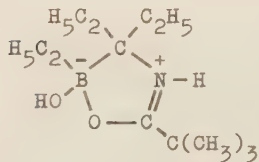
Im Massenspektrum von XXXV findet man das Molekülion $[M]^+$ bei $m/e = 236$ mit sehr geringer Intensität. Der $[M-1]^+$ - Peak ist stärker ausgeprägt. Die Verbindung enthält ein Boratom (mit dem Isotopenverhältnis 4,5:1, entsprechend der natürlichen Verteilung). Der Basepeak findet sich bei $m/e = 207$ ($M-29 \hat{=} \cdot C_2H_5$). Von hier erfolgt die Fragmentierung durch Abspaltung von $HO-B-CN$ (zu $m/e = 153 \hat{=} 207 - 54$) und dann von $\cdot CH_3$ (zu $m/e = 138 \hat{=} 153 - 15$) bzw. von Isobuten (zu $m/e = 97 \hat{=} 153 - 56$).

b) Anlagerung von Wasser

Es war festgestellt worden, daß sich aus der flüssigen Substanz XXXIV mit der Zeit eine farblose Verbindung abscheidet (siehe S.40). Da angenommen wurde, daß dies durch Spuren anwesender Luft verursacht wird, ließ man eine Probe von XXXIV an der Luft stehen.

Nach einiger Zeit war die gesamte Substanz durchkristallisiert. Sie zeigt - nach Behandeln mit Methanol/Wasser - einen Schmp. von $94 - 97^\circ$ (ohne Zers.); Ausbeute: 85 %.

Die Untersuchungen ergeben, daß es sich bei dieser Verbindung XXXVI um das "Hydrat" der Verbindung XXXIV handelt! Sie entspricht deshalb der auf S.34 beschriebenen Verbindung XXXII.



Die Bildung von Verbindung XXXVI ist demnach auf die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit (auf XXXIV) zurückzuführen und nicht auf eine Reaktion mit Sauerstoff.

Im IR-Spektrum der Verbindung XXXVI findet man die charakteristischen Banden um 3210 cm^{-1} (ν_{NH} und ν_{OH}), bei 1583 und 1530 cm^{-1} ($\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{NCO}}$) und bei 1290 cm^{-1} ($\nu_{\text{B-OH}}$).

Da das IR-Spektrum des bei der Destillation von XXXIV erhaltenen Rückstandes (siehe S.59) dieselben charakteristischen Banden aufweist, steht fest, daß es sich dabei - zumindest teilweise - ebenfalls um Verbindung XXXVI handelt, die durch Zutritt von Luftfeuchtigkeit vor oder während der Destillation gebildet wird.

Ein von der deuterierten Verbindung XXXVI-D (mit O-D und N-D) aufgenommenes IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei 2290 cm^{-1} , die von den $\nu_{\text{O-D}}$ - und $\nu_{\text{N-D}}$ -Schwingungen herührt. Nach der $1:1/\sqrt{2}$ -Regel⁷⁸⁾ sollte die dieser Bande zugehörige X-H-Schwingung - das Fehlen einer Koppelung mit anderen Frequenzen vorausgesetzt - bei 3240 cm^{-1} liegen. Im IR-Spektrum der nicht-deuterierten Verbindung XXXVI liegen die O-H- und N-H-Banden um 3210 cm^{-1} .

Wichtiger aber noch ist die Feststellung, daß die in XXXVI bei 1583 cm^{-1} liegende Bande in XXXVI-D bathochrom nach 1564 cm^{-1} verschoben ist. Dies unterstützt die Auffassung, daß die beiden im Bereich von $1630 - 1490\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden, die charakteristisch für das Betain-Ringsystem sind, gekoppelte Schwingungen δ_{NH} und $\nu_{-\text{O}-\overset{+}{\text{C}}=\text{N}^-}$ darstellen (siehe S.29).

Die Deformationsschwingung $\delta_{\text{N-D}}$ in XXXVI-D bei 1500 cm^{-1} liegt auf Grund des Masseneffektes außerhalb des für eine Koppelung erforderlichen engen Frequenzbereiches. Die Streck-schwingung der $-\text{O}-\overset{+}{\text{C}}=\text{N}^-$ - Gruppierung erscheint jetzt bei 1564 cm^{-1} .

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 22° , innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CCl_4 , Konzentration: 135 mg/ml) der Verbindung XXXVI findet man um $\tau = 8,6$ ein Multiplett, das von den Methylenprotonen am C-Atom herrührt. Unter diesem Multiplett liegt auch das Signal des OH-Protons wie mittels H-D-Austausch (nach Zusatz von D_2O) festgestellt wurde.

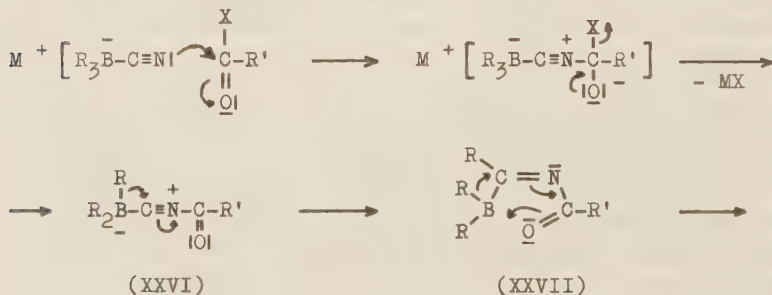
Dem Multiplett (bei $\tau = 8,6$) ist bei $\tau = 8,8$ das scharfe Singulett der tert.-Butyl-Gruppe überlagert. Ein Multiplett um $\tau = 9,25$ umfaßt die Methylprotonen der drei Äthylgruppen, die Methylenprotonen am Boratom erscheinen in einem dritten Multiplett um $\tau = 9,7$. Das NH-Proton liegt als breites Singulett bei $\tau = 2,15$.

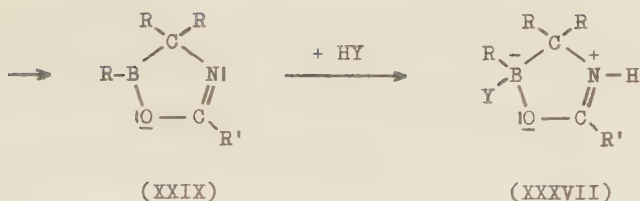
Die Integration stimmt mit diesem Strukturvorschlag überein.

Im Massenspektrum der Verbindung XXXVI findet man das Molekulation $[M]^+$ bei $m/e = 227$ mit geringer Intensität. Es enthält ein Boratom mit der natürlichen Isotopenverteilung (Verhältnis: $227/226 = 4,3/1$). Die Fragmentierung nimmt folgenden Verlauf. Abspaltung von Methylradikal und anschließend von Wasser ($227 \rightarrow 212 \rightarrow 194$), Abspaltung von $\cdot OH$ ($227 \rightarrow 210$), Abspaltung von $\cdot C_2H_5$ (zum Basepeak) und anschließend $\cdot B(OH)_2$ ($227 \rightarrow 198 \rightarrow 153$) und Abspaltung von tert.-Butyl-Radikal ($227 \rightarrow 170$).

10. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktionsverlaufs (der Umsetzung von Trialkylcyanoboratanen mit Säurechloriden)

Wie anschließend im einzelnen erörtert wird, nimmt die Umsetzung von Trialkylcyanoboratanen mit Säurechloriden den folgenden - teilweise schon auf S.27 skizzierten - Verlauf:





Im ersten Reaktionsschritt wird durch einen nucleophilen Angriff des Cyanoborans an der Carbonylgruppe des Säurechlorids mit anschließender Abspaltung eines Chloridions (in Form von Kaliumchlorid) eine N-Acyl-nitrilium-Verbindung XXVI gebildet. Betaine dieser Art sollten im IR-Spektrum eine hypsochrom verschobene Nitrilbande (vgl. S.23) und - infolge der in dieser Verbindung möglichen Konjugation - eine bathochrom verschobene Carbonylbande aufweisen.

Im Spektrum des Rohprodukts von Verbindung XXXIII (siehe S.37) findet man u.a. Absorptionen bei 2220 und 1765 cm^{-1} . Da das zur Reaktion eingesetzte Cyanoborant XIV bei 2141 cm^{-1} (ν_{CN}) absorbiert und das verwendete Säurechlorid (Phenylacetylchlorid) bei 1800 cm^{-1} (ν_{CO}), ergibt sich daraus die mögliche Anwesenheit eines derartigen Betains und damit ein direkter Beweis für das Auftreten dieser ersten Reaktionsstufe.

Bei der Umsetzung von XIV mit p-Nitro-benzoylchlorid (ν_{CO} : 1770 cm^{-1}) - bei der man keine definierten Endprodukte isolieren kann - zeigt das Rohprodukt eine sehr starke Bande bei 2213 cm^{-1} und eine starke Bande bei 1727 cm^{-1} . Dies kann wiederum als Beweis für das Vorliegen einer Verbindung vom Typ XXVI gewertet werden.

Zu diskutieren wäre auch ein Mechanismus in dieser ersten Stufe der Reaktion, der durch Eliminierung von Kaliumchlorid zu einer salzartigen Verbindung $[\text{R}_3\text{B}^-\text{CN}][\text{R}'-\text{C}^+=\text{O}]$ führt. Im Infrarotspektrum eines derartigen Acylium-cyanoborans sollte man - für das Acylkation $\text{R}'-\text{C}^+=\text{O}$ - eine oder zwei Banden um 2120 und 2010 cm^{-1} erwarten, wie sie z.B. im Acetylum-Pyridin-Komplex auftreten⁷⁹⁾, und eine nicht oder nur wenig veränderte Lage der Nitrilbande des Cyanoborant-Anions.

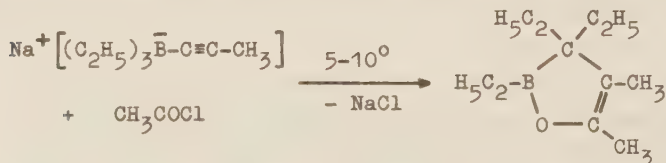
Dies ist in unseren IR-Spektren nicht der Fall. Die Möglichkeit, daß dieses Acylium-Salz als (dem Betain XXVI) vorgelagertes erstes Reaktionsprodukt Bedeutung hat, kann aber dennoch nicht ausgeschlossen werden.

(Ein relativ stabiles Carboniumboranat-Komplexsalz der Form $[(C_6H_5)_2\overset{+}{CH}] [\bar{B}(C_4H_9)_4]$ wurde von A.Haag⁵⁾ beschrieben).

Die Umlagerung von XXVI in XXVII ist aus einer mesomeren "Bor-Enylid"-Form²¹⁾ $R_3\bar{B}-\overset{+}{C}=\underline{N}-CO-R'$ heraus verständlich, sie wird bei allen vergleichbaren Umsetzungen formuliert (siehe S.7). Der nachfolgende Übergang von XXVII in XXIX ist auf Grund der räumlichen Anordnung offensichtlich bevorzugt und läßt keine Nebenreaktionen (z.B. Dimerisierung der Iminoboran-Gruppierung in XXVII zu einem B-N-Sechsring zu). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich als Synchronprozeß (ohne Zwischenstufe).

Am Dreiding-Modell kann man zeigen, daß die für diesen Ringschluß erforderliche dichte räumliche Nachbarschaft des dreibindigen Boratoms und der Carbonylgruppe in XXVII - auf Grund der gewinkelten Anordnung der Iminoboran-Gruppierung - ohne Mühe zu erreichen ist. Der Ringschluß selbst kommt durch den erzielbaren hohen Energiegewinn bei der Knüpfung der B-O-Bindung zustande (siehe S.27).

Diese Deutung des Reaktionsmechanismus wird gestützt durch Arbeiten von P.Binger⁸⁰⁾, der zur selben Zeit die Reaktion von Natrium-1-alkinyl-trialkylboranaten mit Acylchloriden untersuchte:



Das mit einer Ausbeute von 48 % - daneben entstehen Methylpropinylketon $CH_3-CO-C\equiv C-CH_3$ und Triäthylboran zu ca. 35 % - erhaltene 3H-1,2-Oxaborol entspricht nach Bildung und Struktur vollständig der von uns beschriebenen Verbindung XXXIV (siehe S.40)!

Die Bildung der Verbindungen des Typs XXXVII - ein N-Phenyl-Derivat (mit $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$ und $Y=CH_3COO$) war auf anderem Weg in unserem Arbeitskreis dargestellt worden⁴⁵⁾ - sollte also über die Grundkörper XXIX verlaufen. Dies scheint vor allem dadurch gesichert, daß die Anlagerung von Cyanwasserstoff und Wasser ausgesprochen leicht erfolgt. Am beweiskräftigsten ist jedoch die Tatsache, daß die Reaktion dann auf der Stufe von XXIX stehenbleibt, wenn - bedingt durch die Struktur des Acylchlorids - die Bildung von HY ($Y=CN$) offenbar nicht möglich ist. Dies ist der Fall bei der Umsetzung von Triäthylcyanoborolat XIV mit Pivaloylchlorid zu XXXIV.

Bei unseren Versuchen bleibt die Frage ungeklärt, ob Ausgangskomplex XIV oder eine Zwischenstufe der Reaktion als Lieferant für den Cyanwasserstoff, der in den Endprodukten XXX und XXXIII enthalten ist, zu gelten hat.

Da eine Anlagerung als HCN, d.h. ein intermediäres Auftreten von Blausäure auszuschließen ist, kommt nur die schrittweise Übertragung von Cyanidion und Proton in Betracht. Dabei wäre wohl denkbar, daß das Trialkylcyanoborolat-Anion ein Cyanidion abgibt. Die Isolierung freien Trialkylborans in nahezu stöchiometrischer Menge steht damit in Einklang.

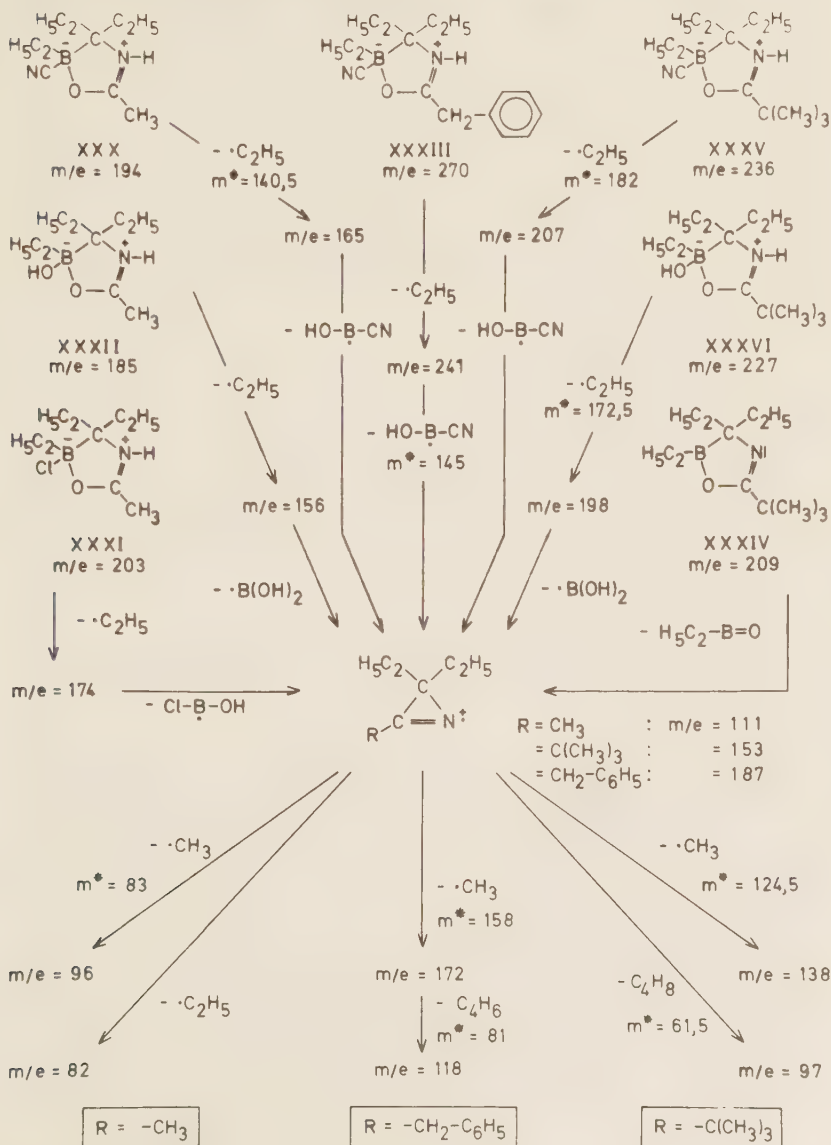
Die Quelle für das Proton jedoch muß das Säurechlorid sein und zwar ein zur Carbonylgruppe α -ständiges Wasserstoffatom (aus der Methylgruppe im Acetylchlorid bzw. der Methylen-Gruppe im Phenylacetylchlorid). Ist ein solches α -ständiges Wasserstoffatom nicht vorhanden (wie im Trimethylacetylchlorid), so entsteht der HCN-freie Heterocyclus.

Es ist also zu vermuten, daß bei den Umsetzungen mit Acetyl- bzw. Phenylacetylchlorid die Zwischenstufe XXIX während der Reaktion mit noch vorhandenen Ausgangskomponenten zu den Endprodukten XXX und XXXIII reagiert.

Auf Grund dieser Überlegung muß das intermediäre Auftreten einer Keten-Zwischenstufe gefordert werden. Eine baseninduzierte Ketenbildung ist im Reaktionsmedium durchaus denkbar. Allerdings gelang es nicht, Keten bzw. Phenylketen oder ihre zu erwartenden Folgeprodukte nachzuweisen, weder als leichtflüchtige Anteile noch im harzigen Reaktionsrückstand nach

11. Massenspektrometrie der Bor-Heterocyclen

Die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen der 1-Oxa-2-bora-4-aza-cyclopenten-(4)-Derivate:



B. Triarylcyanoborane

I. Darstellung und Eigenschaften von Kalium- und Tetramethylammonium-triphenylcyanoborant

Wie auf S.4 kurz beschrieben wurde, ist von G.Wittig 1951 das Natrium-triphenylcyanoborant dargestellt worden²³⁾. Dazu wird überschüssiges Natriumcyanid entweder mit Triphenylboran auf 150° oder mit Trimethylammonium-tetraphenylborant auf 300° erhitzt. Die Ausbeute liegt bei 50 bzw. 47 %. Die zweite Möglichkeit wird deswegen gewählt, weil die thermische Zersetzung des Tetraphenylborants ein einfaches Verfahren zur Darstellung reinen Triphenylborans ist:



Das auf diese Weise erhaltene Natrium-triphenylcyanoborant ist eine farblose, kristalline Verbindung, die um 290° unter Zersetzung schmilzt. Die größere Stabilität dieser Verbindung (z.B. gegenüber Säuren) im Vergleich zum Tetraphenylborant wird von G.Wittig der Cyanogruppe zugeschrieben, die eine verfestigende Wirkung auf die Phenylgruppen ausübt:



Erhitzt man Triphenylboran unter Stickstoff mit einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung (auf 70 - 100°), so geht es mit der Zeit vollständig in Lösung. Aus der roten Flüssigkeit läßt sich das Kalium-triphenylcyanoborant in 40 - 60 %iger Ausbeute isolieren, seine Reinigung bereitet aber oft Schwierigkeiten. Die Reinheit des Produkts hängt sehr von der Qualität des verwendeten Triphenylborans ab. Da dieses durch einfache Destillation nicht genügend sauber zu erhalten, die Reinigung durch Kristallisation (aus Xylol) aber zeitraubend und sehr verlustreich ist, wird zur Darstellung des Kalium-triphenylcyanoborants

der schon bei der Darstellung von Verbindung XVII (siehe S.15) erfolgreiche Weg einer nucleophilen Substitution eingeschlagen.

Dazu wird das Triphenylboran- β -Picolin-Additionsprodukt zusammen mit einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung ca. eine Stunde auf 90 - 100° erhitzt, wobei es sich vollständig auflöst. Engt man die erhaltene farblose, klare Flüssigkeit im Vakuum ein, so kristallisiert das Kalium-triphenylcyanoborant XXXVIII reichlich in Form farbloser Kristalle hoher Reinheit aus. Der in Lösung verbleibende Rest wird durch Versetzen mit einer wäßrigen Tetramethylammoniumchloridlösung in Form des wasserunlöslichen Tetramethylammonium-triphenylcyanoborants XXXIX erhalten, das analysenrein anfällt.

Die Gesamtausbeute der Reaktion, die sich leicht im 100g - Maßstab durchführen läßt, liegt bei 85 - 90 %.

An Stelle des Triphenylboran- β -Picolin-Adduktes kann zur Darstellung von Kalium-triphenylcyanoborant auch das Ammoniak-Addukt Verwendung finden. Die Umsetzung verläuft entsprechend und liefert ebenfalls gute Ausbeuten.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß D.L.Fowler und C.A.Kraus⁸¹⁾ Kaliumcyanid und das Triphenylboran-Ammoniak-Addukt in Alkohol zur Reaktion brachten und mit Petroläther eine kristalline Substanz ausfällten, die um 300° schmolz, aber heftig mit Wasser reagierte! Da es sich bei dem erhaltenen Produkt um Verbindung XXXVIII handeln sollte, ist die beschriebene heftige Reaktion mit Wasser unverständlich.

Eigenschaften der Verbindung XXXVIII :

Beim Erhitzen an der Luft verfärbt sich die Substanz ab 290°, sie sintert von 310-315°, zwischen 315 und 320° tritt teilweise Verflüssigung ein.

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Alkohol, Essigester, Diglyme, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, gut in Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton und Wasser, unlöslich in Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther (im Gegensatz zur Natriumverbindung, die ätherlöslich ist). Sie kann aus Wasser verlustreich und aus Dioxan/Methylenchlorid gut umkristallisiert werden.

Die Verbindung XXXVIII ist an der Luft unbegrenzt haltbar und unterscheidet sich so charakteristisch von den beschriebenen Trialkylcyanoboratanen.

IR-Spektrum:

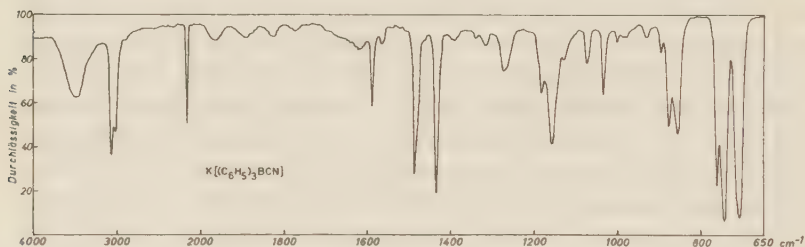


Abb.14: IR-Spektrum der Verbindung XXXVIII

Die CH-Valenzschwingungen liegen bei 3080 - 3070 cm⁻¹, bei 2180 cm⁻¹ befindet sich die Streckschwingung der Nitrilgruppe. Die C=C-Valenzschwingungen (des aromatischen Systems) erscheinen bei 1587, 1488 und 1435 cm⁻¹, die aromatischen CH-wagging-Schwingungen bei 759, 741 und 705 cm⁻¹. Die Absorption bei 1157 cm⁻¹ rührt von der B-C(Phenyl)-Valenzschwingung her, die anderen Banden werden Gerüstschwingungen zugeordnet.

Eigenschaften der Verbindung XXXIX :

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 246-248°. Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Zersetzung unter Gasentwicklung, wobei ein typischer Amingeruch festzustellen ist; wahrscheinlich handelt es sich um Trimethylamin.

Die Verbindung ist löslich in Methanol und Aceton, unlöslich in Wasser, Chloroform, Diäthyläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

An der Luft ist Verbindung XXXIX unbegrenzt haltbar.

IR-Spektrum:

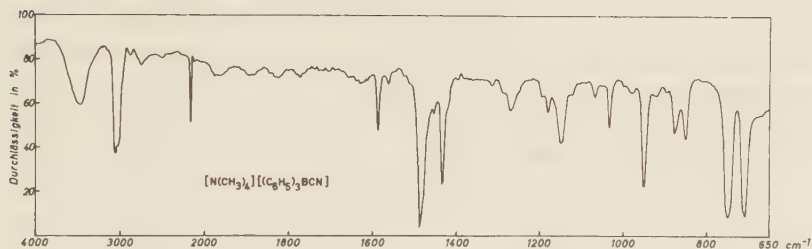


Abb.15: IR-Spektrum der Verbindung XXXIX

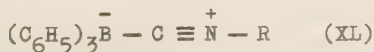
Es entspricht dem der Kalium-Verbindung XXXVIII. Die zusätzlichen, vom kationischen Teil herrührenden Banden fallen teilweise mit solchen des Triphenylcyanoboratan-Anions zusammen. Eine charakteristische Bande liegt bei 950 cm^{-1} ; sie ist den Skelttschwingungen der $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4$ -Gruppierung zuzuordnen. Die ν_{CN} -Schwingung tritt hier bei 2164 cm^{-1} auf.

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Temp.: 22° , innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: Aceton- d_6 /DMSO- d_6 2:1, Konzentration: 110 mg/ml) der Verbindung XXXIX liegen bei $\tau = 2,85$ ein Multiplett und bei $\tau = 7,0$ ein scharfes Singulett im Verhältnis 5:4.

II. Reaktionen von Kalium-triphenylcyanoboranat

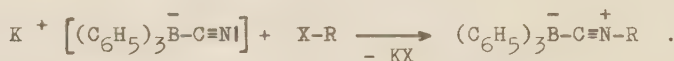
1. Umsetzung mit tert.-Butylhalogeniden

Bei der Reaktion von Triphenylboran mit Isonitrilen in Tetrahydrofuran erhielt G.Bittner⁴¹⁾ (vgl. S.6) 1:1 - Addukte der Form



mit R = Cyclohexyl, Isopropyl, tert.-Butyl, n-Butyl, Phenyl- und p-Diäthylaminophenyl.

Durch Umsetzung der Verbindung XXXVIII mit Halogenverbindungen sollte versucht werden, derartige 1:1 - Addukte auf folgendem Weg darzustellen:



Dabei stand von vorneherein fest, daß diese Umsetzung nur mit sehr reaktionsfähigen Alkylhalogeniden gelingen konnte und deshalb bot sich aus obiger Reihe nur der tert.-Butylrest an.

Bei der Reaktion von tert.-Butylbromid bzw. -jodid mit Kalium-triphenylcyanoborant in Äther oder Tetrahydrofuran (bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze) fallen zwar immer wechselnde Mengen an Kaliumhalogenid (35-75 %) an, aus der gelb bis rot gefärbten Reaktionslösung kann aber kein einheitliches Produkt in nennenswertem Ausmaß isoliert werden. Geringe Mengen an erhaltener Substanz erweisen sich IR-spektroskopisch als weitgehend identisch mit einer Vergleichssubstanz (XL, R=tert.-Butyl), ersichtlich an der charakteristischen Absorption bei 2275 cm^{-1} , die Ausbeute ist aber unbefriedigend.

Der Grund für das Mißlingen der Umsetzung dürfte u.a. darin zu sehen sein, daß vor allem tert.-Butyljodid sehr leicht zerfällt (unter Bildung von Jod und Jodwasserstoff) und die dabei gebildeten Produkte dann das Cyanoborant angreifen. So wird z.B. die B-Aryl-Bindung durch Brom und Jod gespalten⁸²⁾. Tert.-Butylchlorid reagiert nicht mit Kalium-triphenylcyanoborant.

2. Umsetzung mit Triphenylchlormethan

Um die prinzipielle Anwendbarkeit des oben skizzierten Reaktionsschemas zur Darstellung von Betainen der Form XL zu

testen, mußte deshalb ein noch reaktionsfähigeres Alkylhalogenid eingesetzt werden. Deshalb wurde die Reaktion mit Triphenylchlormethan durchgeführt.

Gibt man zu einer farblosen Lösung von Triphenylmethylchlorid in Äther Kalium-triphenylcyanoborant und rührt unter Eiskühlung, so färbt sich das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit gelb und die in der Suspension befindliche Substanz wird voluminöser. Nach Abtrennen und Kristallisation aus Benzol erhält man farblose Kristalle (XLI) vom Schmp. $112-113^{\circ}$ in einer Ausbeute von 78 %.

Die Substanz ist gut löslich in Chloroform, Aceton und Tetrahydrofuran, schwerlöslich in Benzol und unlöslich in Äther, Petroläther, Methanol und Wasser.

Die Reaktion muß in Äther durchgeführt werden. Beim Arbeiten in Tetrahydrofuran erhält man zwar in nahezu quantitativer Ausbeute Kaliumchlorid, aus dem dunkelroten Öl (nach Entfernen des Lösungsmittels) läßt sich XLI aber nicht isolieren.

Verbindung XLI erweist sich als das gesuchte Betain, d.h. als formales 1:1 - Addukt aus Triphenylboran und Triphenylmethylisonitril:



IR-Spektrum:

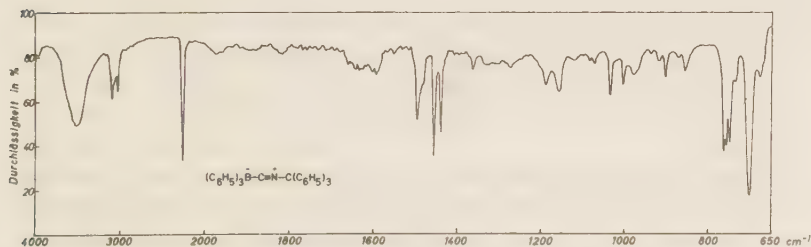


Abb.16: IR-Spektrum der Verbindung XLI

Das IR-Spektrum der Verbindung XLI unterscheidet sich sehr wenig vom Spektrum der Ausgangsverbindung XXXVIII.

Die CH-Valenzschwingungen liegen bei $3090 - 3025 \text{ cm}^{-1}$, die CH-wagging-Schwingungen der Phenylreste bei 701 und von 762 bis 742 cm^{-1} . Die Streckschwingung der Nitrilgruppe erscheint bei 2264 cm^{-1} und ist damit im Vergleich zur Ausgangsverbindung XXXVIII um 84 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Die C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Systems verursachen die Absorptionen bei 1588 , 1492 , 1453 und 1436 cm^{-1} , wobei die Absorption bei 1436 cm^{-1} einer B-Phenyl- und die bei 1453 cm^{-1} einer C-Phenyl-Gerüstschwingung zuzuschreiben ist. Die Bande bei 1155 cm^{-1} kann einer B-C(Phenyl)-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Massenspektrum:

Im Massenspektrum der Verbindung XLI erhält man nicht das Molekülion, sondern dessen Bruchstücke bei $m/e = 269$ und 242 (= Triphenylmethylisonitril und Triphenylboran) sowie deren Fragmentierungsprodukte, z.B. durch Abspaltung eines Phenylradikals: $269 \longrightarrow 192$ und $242 \longrightarrow 165$ (Basepeak).

Es ist erwähnenswert, daß Verbindung XLI im Massenspektrometer sicherlich bereits thermisch (Verdampfungs-temperatur: 80°) im Sinne der reversiblen Bildung aus Triphenylboran und Tritylisonitril (siehe S.59) zerfällt.

Das thermoelektrisch (in Chloroform bei 37°) ermittelte Molekulargewicht gibt einen Wert von 252 . Da dieser Wert - mit einem Fehler von $1,5 \%$ - die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes (von $511,5$) ausmacht, muß angenommen werden, daß die Substanz auch hier in zwei Teilstücke zerfällt, wahrscheinlich ebenfalls in Triphenylboran und Tritylisonitril.

Stabilität:

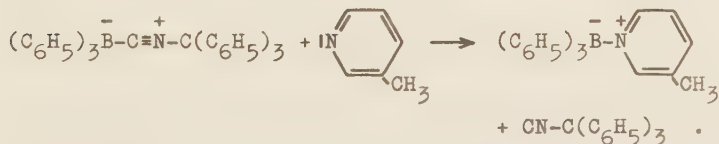
Die Beständigkeit der Verbindung XLI ist deshalb vergleichbar mit der von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{83)}$, bei der ebenfalls keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden konnte. Beide Verbindungen können unter Stickstoff aufbewahrt werden, sind dagegen an der Luft nur einige Tage haltbar.

Die geringere Beständigkeit dieser beiden Betaine im Vergleich mit anderen Verbindungen des Typs XL, z.B. mit R = tert.-Butyl, dürfte durch sterische Faktoren bedingt sein. Die sperrigen Di- und Triphenylmethyl-Gruppen behindern die tetraedrische Anordnung der Liganden am vierbindigen Boratom und bewirken deshalb eine verminderte Stabilität dieser Addukte.

3. Untersuchungen am 1:1 - Addukt XLI

a) Spaltung mit β -Picolin

Erhitzt man eine Lösung der Verbindung XLI in Tetrahydrofuran kurzzeitig mit β -Picolin zum Sieden, so erhält man das Additionsprodukt von Triphenylboran an β -Picolin in guter Ausbeute:



b) Darstellung von XLI aus Triphenylboran und Triphenylmethylisonitril

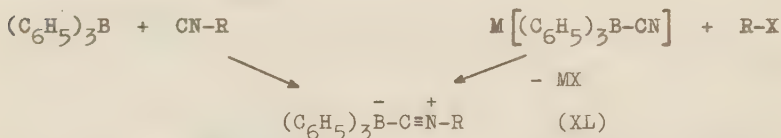
Tropft man eine ätherische Lösung von Tritylisonitril bei 0° unter Stickstoff zu einer Lösung von Triphenylboran in Äther so erfolgt eine Verfärbung nach Gelb und eine hellbraune Substanz scheidet sich ab. Nach Abtrennen und Kristallisation aus Benzol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 111-113° in einer Ausbeute von 59 %.

Die Reaktion muß in Äther durchgeführt werden. Bei einer in Tetrahydrofuran (bei 0°) vorgenommenen Umsetzung wurde nach Entfernen des Lösungsmittels ein rotbraunes Öl erhalten, aus dem keine definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Die erhaltene Substanz erweist sich als identisch mit Verbindung XLI wie auf Grund des Mischschmelzpunktes, der Elementaranalyse und des IR-Spektrums festgestellt wird.

Im IR-Spektrum findet man die charakteristische ν_{CN} -Schwingung wieder bei 2264 cm^{-1} . Dies entspricht einer hypsochromen Verschiebung von 138 cm^{-1} im Vergleich mit dem verwendeten Isonitril ($\nu_{\text{NC}}: 2126 \text{ cm}^{-1}$).

Damit ist erwiesen, daß bei der Darstellung von Betainen der Form XL mit $R = \text{Alkyl}$ prinzipiell zwei Wege eingeschlagen werden können: die Umsetzung von Triphenylboran mit Alkylisonitrilen bzw. von Triphenylcyanoboratanen mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden.



Andererseits ist die Feststellung, daß die bei der Alkylierung von Triarylcyanoboratanen und die bei der Umsetzung von Triphenylboran mit Isonitrilen entstehenden 1:1 - Addukte identisch sind, ein chemischer Beweis für das Vorliegen der Triphenylcyanoborane in der Cyan-Form! (Vgl. dazu S.9).

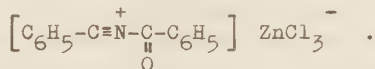
4. Umsetzung von Kalium-triphenylcyanoboratanat mit Säurechloriden

Versucht man die Reaktion von Trialkylcyanoboratanen mit Säurechloriden auf das Triphenylcyanoboratanat zu übertragen, so hat das nicht den gewünschten Erfolg.

a) Bringt man eine Lösung von Kalium-triphenylcyanoboratanat XXXVIII in Tetrahydrofuran mit Acetylchlorid zur Reaktion, so erfolgt eine Verfärbung und Kaliumchlorid scheidet sich zu 75 % ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine

hellbraune, zähe Substanz, dessen IR-Spektrum u.a. Banden bei 2240 und 1735 cm^{-1} zeigt und somit auf das Vorhandensein der Gruppierung $\text{-C}\equiv\text{N}^+\text{-CO-}$ hinweist (vgl. S.47), es konnten aber keine definierten Verbindungen isoliert werden.

b) Auch die Umsetzung mit Benzoylchlorid führte zu keinen definierten Verbindungen. Zusätzlich wurde hier aber die Feststellung gemacht, daß eine annähernd 100 %ige Ausbeute an Kaliumchlorid nur erreicht werden kann, wenn das Verhältnis XXXVIII : Säurechlorid = 2:1 ist. Dies deckt sich mit Erfahrungen, die bei der Reaktion aromatischer Säurechloride mit Nitrilen in Gegenwart von Lewissäuren⁸⁴⁾ bzw. bei der Umsetzung von Dialkylcyanamiden mit aromatischen Säurechloriden⁸⁵⁾ gemacht wurden. Die Reaktionen ergeben 3,5-Diaza-pyrylium-Salze und widerlegen damit die Arbeiten von H.Meerwein⁷¹⁾, der - bei Verwendung von Nitrilen - die Bildung von N-Acyl-acyl-nitriliumsalzen beschreibt, z.B.:



Verbindungen mit der Struktur $\text{-C}\equiv\text{N}^+\text{-CO-}$ sind demnach bis heute unbekannt und ihre Instabilität dürfte auch der Grund für das Mißlingen der eigenen Umsetzungen sein.

c) Die Umsetzung mit p-Nitrobenzoylchlorid verlief ebenfalls nicht im gewünschten Sinne. In Benzol als Lösungsmittel entsteht ein braunes Harz, aus dem keine definierte Verbindung isoliert werden kann.

Wird hochreines p-Nitrobenzoylchlorid in trockenem Tetrahydrofuran oder Diäthyläther mit nicht absolut trockenem Kaliumtriphenylcyanoborant XXXVIII zur Reaktion gebracht, so enthält das harzige Reaktionsprodukt bis zu 25 % d.Th. p-Nitrobenzoesäureanhydrid, das auf Grund seiner Unlöslichkeit in kaltem Methanol abgetrennt und spektroskopisch identifiziert werden kann.

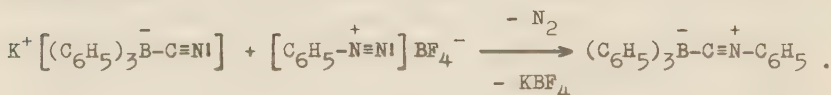
Die triviale Bildungsmöglichkeit aus Säurechlorid und dem durch Hydrolyse entstehenden Salz der p-Nitrobenzoesäure steht im Widerspruch zur geringen Menge verfügbaren Wassers

Eine nähere Untersuchung dieser Reaktion wurde jedoch nicht durchgeführt.

5. Reaktion von Kalium-triphenylcyanoborarat mit Diazoniumsalzen

a) Darstellung der Verbindungen XLIII und XLIV

Bei der Umsetzung von Kalium-triphenylcyanoborarat XXXVIII mit Benzoldiazonium-tetrafluoroborat XLII sollte versucht werden, ein 1:1 - Addukt XL mit R = Phenyl (siehe S.55) darzustellen:



Läßt man eine Lösung von Benzoldiazoniumtetrafluoroborat in trockenem Aceton zur Lösung von Kaliumtriphenylcyanoborarat im selben Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder unter Eiskühlung tropfen, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb und später rotbraun. Dabei scheidet sich eine Substanz ab, die unschwer als Kaliumtetrafluoroborat identifiziert wird; die Ausbeute beträgt 87 %. Eine Gasentwicklung wird nicht festgestellt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine rotbraune Masse zurück, nach Zusatz von Methanol erhält man glänzende gelbe Plättchen (XLIV) vom Schmp. 79-81° (Zers.).

Substanz XLIV, die in Tetrahydrofuran und Aceton löslich, in Benzol, Methanol und Wasser unlöslich ist, erweist sich als sehr unbeständig. Sie färbt sich an der Luft nach wenigen Stunden dunkel, nach 1-2 Tagen ist sie zu einer rotbraunen Masse zerflossen. Unter Stickstoff aufbewahrt verhält sie sich bei Raumtemperatur ebenso, sie läßt sich aber über einen längeren Zeitraum bei einer Temperatur von -15° unverändert aufbewahren.

Führt man dieselbe Reaktion in einem kleinen Ansatz durch und fertigt von der nach sehr kurzer Reaktionszeit - nach dem oben beschriebenen Verfahren - erhaltenen gelben Substanz ein IR-Spektrum an, so zeigt sich, daß man eine neue Verbindung XLIII isoliert hat. Sie unterscheidet sich von Verbindung XLIV wenig aber charakteristisch.

Substanz XLIII hat einen Schmp. von $71-75^{\circ}$ unter Zersetzung (starke Gasentwicklung und Rotfärbung). Sie ist ebenso zersetzlich wie Substanz XLIV.

b) Strukturaufklärung

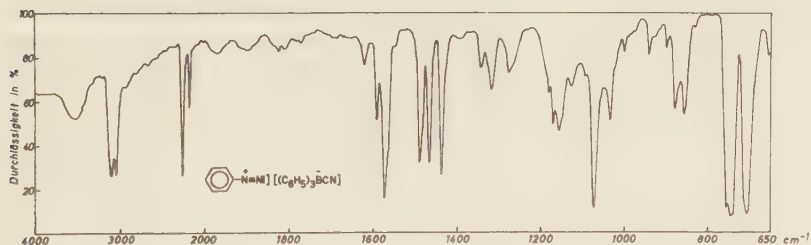


Abb.17: IR-Spektrum der Verbindung XLIII

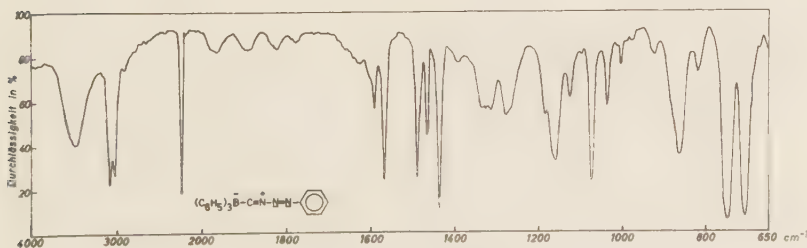


Abb.18: IR-Spektrum der Verbindung XLIV

Die IR-Spektren der Verbindungen XLIII und XLIV (siehe Abb. 17 und 18) werden im folgenden ausführlich diskutiert, wobei die wichtigsten Banden tabellarisch - zusammen mit denjenigen der Ausgangskomponenten - dargestellt sind.

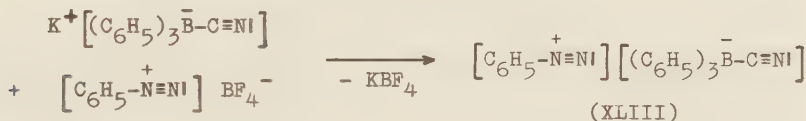
Tabelle 5

IR-Absorptionen in cm^{-1}

XXXVIII	XLII	XLIII	XLIV	Zuordnung
3080 -	3150 -	3090 -	3085 -	C-H _{arom} streck
3030 m	3060 m	3030 st	3030 st	
	2290 st	2245 st		$\text{N}^+ \equiv \text{N}$ streck
2180 m		2165 m	2240 st	C $\equiv$ N streck
1587 m		1586 m	1586 s	C=C _{arom} streck
	1570 sst	1568 st	1564 st	"
1488 st		1485 st	1485 st	"
	1463 st	1463 st	1462 m	"
1435 st		1434 st	1434 st	"
	1312 st	1313 s	1310 s	C-N _{arom} streck
1273 s		1274 s	1272 s	
	1180 -			BF ₄ streck
	1110 sst			
1157 m		1153 m	1156 m	B-C _{arom} streck
1071 s		1070 st	1070 st	B-C $\equiv$ N streck (?)
1030 s		1030 m	1033 s	
	944 m	944 s	920 s	
877 m		877 m		
854 m		855 m	860 m	
	770 st			
759 st	759 sst	755 st	746 sst	C-H _{arom} wagging
741 sst		745 sst		
705 sst		705 sst	703 sst	C-H _{arom} wagging

Der Vergleich zwischen XXXVIII, XLII und XLIII zeigt, daß Verbindung XLIII als Summe der Komponenten Kaliumtriphenylcyanoborant XXXVIII und Benzoldiazoniumtetrafluoroborat XLII aufzufassen ist, wobei die für das Tetrafluoroborat-Anion

charakteristische breite Bande im Bereich von 1180 bis 1110 cm^{-1} entfällt. Daraus folgt zwangsläufig, daß es sich bei Verbindung XLIII um ein Benzoldiazoniumsalz des Triphenylcyanoboranats handelt, dessen Entstehung folgendermaßen zu formulieren ist:

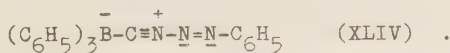


Für eine derartige Verbindung sind zwei Banden im Dreifachbindungsbereich zu erwarten. Im IR-Spektrum der Verbindung XLIII findet man sie bei 2245 ($\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$) und 2165 cm^{-1} (ν_{CN}).

Ein chemischer Beweis für Verbindung XLIII gelingt bei folgender Umsetzung. Bei der Zugabe einer wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid zu einer Lösung von XLIII in Aceton erhält man eine farblose Substanz, die unschwer als Tetramethylammonium-triphenylcyanoboranat XXXIX zu identifizieren ist.

Die Bildung von XLIII entspricht vollständig der Entstehung des Benzoldiazoniumsalzes des Tetraphenylboranats (XLV) - $\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}\equiv\text{N} \right]^+ \left[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^- \right]$ - bei der Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit Lithiumtetraphenylboranat in Wasser oder Methanol²³⁾. Verbindung XLV ist eine gelbe Substanz, die sich im Licht rasch verfärbt.

Beim Übergang von XLIII nach XLIV zeigt sich in den IR-Spektren als auffallendstes Merkmal das Verschwinden einer Bande im Dreifachbindungsbereich. Da sonst keine gravierenden Unterschiede festgestellt werden, läßt dies nur die folgende Deutung zu. Die ionische Verbindung XLIII geht in eine Verbindung XLIV mit kovalenter Bindung über, der folgende Struktur zukommt:



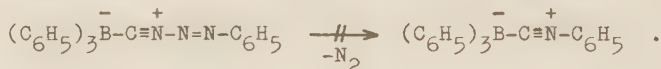
Die Lage der Dreifachbindung bei 2240 cm^{-1} befindet sich in dem für die Gruppierung $\text{-C}\equiv\text{N-}$ erwarteten Bereich und stützt somit den Strukturvorschlag.

Die Charakterisierung der Verbindungen XLIII und XLIV mittels Elementaranalyse ergibt auf Grund der Instabilität dieser Substanzen keine befriedigenden Ergebnisse.

Zur Charakterisierung von Verbindung XLIV kann aber das Massenspektrum dienen. Man findet den Molekülpeak bei $m/e = 373$ mit geringer Intensität. Die Fragmentierung beginnt mit der wechselseitigen Abspaltung von Cyanwasserstoff und Stickstoff: $373 \rightarrow 344 \rightarrow 318$ und $373 \rightarrow 345 \rightarrow 318$. Weitere Bruchstücke findet man bei $m/e = 242$ ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$) und 165 ($(\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$). Unter den herrschenden Bedingungen erfolgt aber auch Zerfall, vor allem ersichtlich aus den bei den Massenzahlen 154 (Diphenyl), 230 (Terphenyl), 306 (Quaterphenyl) und 382 (Quinquephenyl) auftretenden Molekülionen; (vgl. dazu die bei der Selbstzersetzung gebildeten Produkte).

c) Zerfall

Der Zerfall von Verbindung XLIV liefert nicht Verbindung XL (mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), d.h. folgende erwartete Reaktion findet nicht statt:



Der Grund dürfte darin zu sehen sein, daß Verbindung XLIV wahrscheinlich radikalisch zerfällt, was durch folgende Tatsache erhärtet wird.

Aus den Produkten der Selbstzersetzung oder der - stürmisch verlaufenden - thermischen Zersetzung von Verbindung XLIV läßt sich (beim Behandeln mit Methanol) ein farbloses Substanzgemisch isolieren, in dem massenspektrometrisch - neben nicht näher identifizierten Verbindungen - die Polyphenyle vom Diphenyl bis zum Sexiphenyl nachgewiesen werden können. Ähnliches wird von Verbindung XLV beschrieben²³⁾: beim Er-

wärmen einer wäßrigen Suspension erfolgt - unter teilweise heftiger Reaktion - ab 55° Zersetzung und in den dabei anfallenden Produkten lassen sich - neben nicht identifizierten Stoffen - Diphenyl, Terphenyl und Azobenzol nachweisen.

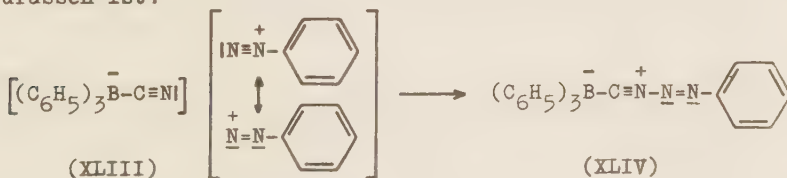
d) p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat

Bei der Umsetzung von Kaliumtriphenylcyanoboratanat XXXVIII mit p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat, bei der Kaliumtetrafluorborat zu 87 % erhalten wurde, konnte keine entsprechende Verbindung XLVI - $(C_6H_5)_3B-C \equiv N-N=N-C_6H_4-NO_2$ - isoliert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom rotbraunen Reaktionsgemisch erfolgte spontan eine stürmische Gasentwicklung und im Verlauf der exothermen Zerfallsreaktion färbte sich die vorher rote Substanz schwarz.

e) Reaktionsverlauf

Die Umsetzung von Kaliumtriphenylcyanoboratanat mit Diazoniumsalzen führt also nicht - unter Stickstoffabspaltung und Phenylierung - zu den 1:1 - Addukten aus Triphenylboran und Arylisonitrilen.

Im Falle des Benzoldiazoniumtetrafluorborats bildet sich zwar als Primärprodukt das Benzoldiazoniumsalz des Triphenylcyanoboratanats XLIII, es geht dann aber durch nucleophilen Angriff des Nitril-Stickstoffs am Diazonium-Stickstoff in eine Verbindung XLIV über, die als Abkömmling eines Triazens aufzufassen ist:



Verbindung XLIV geht dann jedoch nicht mehr durch einfachen Stickstoffverlust in das bekannte 1:1 - Addukt XL mit R = Phenyl über.

Im Falle des p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborats gelingt weder die Isolierung des entsprechenden Diazoniumsalzes noch des Triazen-Derivates.

(Die Nitriliumverbindung aus Triphenylboran und p-Nitrophenylisonitril selbst wird von G.Bittner⁸³⁾ als thermisch labiles Addukt beschrieben, das nur bei tiefen Temperaturen beständig ist).

Verbindung XLIV stellt den ersten Vertreter einer bisher unbekannten Verbindungsklasse dar.

Sie enthält eine N-Diazo-nitrilium-Gruppierung $\text{-C}\equiv\text{N}-\overset{+}{\text{N}}=\text{N}-$.

Andererseits kann sie als C-substituiertes Derivat der unbekannten Diazoisocyanide aufgefaßt werden. An vergleichbaren Verbindungen kennt man bislang nur die Diazocyanide $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{CN}$.

Experimenteller Teil

A. Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden mit einem Heizmikroskop der Firma H.Bock (Bad Oeynhausen) bestimmt.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurden folgende Geräte verwendet:

Leitz-Doppelstrahl-Infrarotgerät Nr. 86 mit Steinsalzoptik, IR-Spektrophotometer Beckman IR 12, Spektralphotometer Leitz-Unicam SP 800, Kernresonanzspektrograph (60 MHz) JEOL C-60, Dampfdruck-Osmometer Mechrolab Modell 301 A, Massenspektrometer Varian-MAT CH-4B, sowie die Gaschromatographen Beckman Modell GC-2 und GC-M.

Für die Aufnahme von IR- und Massenspektren danke ich Herrn Dr. A.Haag, Frl. R.Schmidt für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen und die Aufnahme von IR-Spektren und Herrn H.Zankl für die Ausführung der Elementaranalysen.

B. Darstellung und Reaktionen der Trialkylcyanoborane

I. Reaktion von Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylboran mit Kaliumcyanid

Apparatur: 3-Halskolben (250 ml), Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler (mit Trockenrohr), Magnetrührer; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

Die Trialkylborane wurden jeweils unter Stickstoff mit Hilfe eines Peleus-Balles aus dem Vorratsgefäß in den Tropftrichter pipettiert.

1. Kalium-triäthylcyanoboranat (XIV)

25 ml (= 17,4 g $\pm$ 177,5 mMol) frisch destilliertes Triäthylboran⁸⁶⁾ in 40 ml absolutem Äther läßt man zur Suspension von 10,85 g (177,5 mMol) getrocknetem Kaliumcyanid p.a. (10 Std. bei 0,05 Torr / 100°) in 110 ml absolutem Äther tropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die exotherme Reaktion 25° nicht übersteigt; Dauer: 1 Stunde. Nach dieser Zeit hat sich das Kaliumcyanid fast vollständig aufgelöst. Man rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur und trennt dann unter Stickstoff die farblose Lösung über eine Fritte vom Ungelösten ab. Nach Auswaschen mit absolutem Äther und Trocknen bleiben 0,11 g Kaliumcyanid zurück; Umsatz demnach 99 %.

Von der klaren, farblosen ätherischen Lösung entfernt man unter Stickstoff die Hauptmenge des Äthers im Wasserstrahlvakuum, den Rest im Hochvakuum bei 20°/0,02 Torr. Man erhält ein farbloses, steifes Öl; Menge: 28 g = 99 %.

Analyse von XIV : $C_7H_{15}NBK$ (163,12)

Einwaage:	5,710 mg;	10,958 mg CO ₂	5,082 mg H ₂ O
gef.:	C 52,32 %	H 9,96 %	
ber.:	C 51,54 %	H 9,27 %	

2. Kalium-tri-n-propyl-cyanoboranat (XV)

Zur Suspension von 8,5 g (130 mMol) getrocknetem Kaliumcyanid in 100 ml absolutem Äther tropft man innerhalb 30 Minuten die Lösung von 25 ml (= 18,15 g $\pm$ 130 mMol) frisch destilliertem Tri-n-propylboran⁸⁷⁾ in 50 ml absolutem Äther und rührt anschließend noch 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man läßt über Nacht stehen, zentrifugiert und trennt die farblose, klare ätherische Lösung vom Bodensatz ab. Menge: 0,77 g Kaliumcyanid; Umsatz: 91 %.

Von der ätherischen Phase wird das Lösungsmittel zunächst im Wasserstrahl- und dann im Hochvakuum (bei 50°/0,05 Torr) abgezogen, wobei man 24,2 g (= 91 %) einer farblosen, festen Substanz erhält.

3. Kalium-tri-n-butyl-cyanoboratanat (XVI)

Bei der Umsetzung von 10 ml (= 7,4 g $\pm$ 40,6 mMol) Tri-n-butylboran^{17,86)} in 25 ml Äther mit der Suspension von 2,65 g Kaliumcyanid (40,6 mMol) in 75 ml Äther, bei der ebenso wie bei der Darstellung von XV verfahren wird, bleiben als Rückstand 0,03 g Kaliumcyanid. Der Umsatz beträgt deshalb 99 %. Man erhält XVI als farblose feste Substanz; Menge: 9,95 g = 99 %.

Analyse von XVI : $C_{13}H_{27}NBK$ (247,28)

Einwaage:	3,436 mg;	7,502 mg CO_2	3,321 mg H_2O
gef.:	C 59,59 %	H 10,82 %	
ber.:	C 63,15 %	H 11,01 %	.

II. Kalium-trimethylcyanoboratanat (XVII)

Apparatur: wie unter B.I. beschrieben.

Zur Lösung von 10,1 g (75 mMol) Trimethylboran-Pyridin-Addukt⁸⁸⁾ - dargestellt durch Einleiten von Trimethylboran⁸⁹⁾ in überschüssiges Pyridin - in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man 4,9 g (75 mMol) Kaliumcyanid und erhitzt zwei Stunden zum Rückfluß (Badtemperatur: 75°).

Nach dem Erkalten filtriert man unter Stickstoff mittels Fritte vom Ungelösten ab und wäscht mit THF nach. Nach dem Trocknen verbleiben 0,4 g Kaliumcyanid; Umsatz dementsprechend 92 %. Von der farblosen, klaren Lösung wird zunächst das THF im Wasserstrahlvakuum entfernt, das bei der Reaktion freigewordene Pyridin anschließend im Hochvakuum (4 Std. bei 0,05 Torr/50°). Durch Digerieren mit 50 ml trockenem Petroläther (Siedebereich: 55-60°) entfernt man dann aus dem festen Rückstand das nicht umgesetzte Trimethylboran-Pyridin-Addukt und filtriert unter Stickstoff ab. Nach dem Trocknen im Hochvakuum (0,01 Torr / 50°) erhält man XVII als farblose, feste Substanz; Menge: 8,3 g = 92 %.

III. Umsetzung der Kalium-trialkylcyanoborane mit Tetramethylammoniumchlorid

1. Tetramethylammonium-trimethylcyanoboranat (XVIII)

Eine Lösung von 680 mg (5,6 mmol) XVII in möglichst wenig destilliertem Wasser (ca. 2 ml) versetzt man mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid im Überschuß. Verbindung XVIII fällt dabei sofort kristallin aus. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 710 mg = 81 %; Schmp.: Zersetzung ab 180°.

Analyse von XVIII : $C_8H_{21}N_2B$ (156,08)

Einwaage:	4,735 mg;	10,697 mg CO_2	5,714 mg H_2O
gef.:	C	61,65 %	H 13,51 %
ber.:	C	61,56 %	H 13,56 %

Einwaage:	2,700 mg;	$v = 0,441$ ccm N_2	$p = 729$ Torr, $t = 25^\circ$
gef.:	N	17,95 %	
ber.:	N	17,95 %	

2. Tetramethylammonium-triäthylcyanoboranat (XIX)

Zur Lösung von 1,60 g (9,8 mmol) XIV in 5 ml Wasser gibt man im Überschuß eine konzentrierte wäßrige Lösung von Tetramethylammoniumchlorid: es erfolgt sofort eine Trübung und auf der wäßrigen Phase scheidet sich ein farbloses Öl ab. Man nimmt mit Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Dabei bleibt wiederum nur ein farbloses Öl zurück. Man versetzt nochmals mit Äther und läßt diesen langsam abdunsten: es erfolgt zögernd Kristallisation. Im Vakuumexsikkator bringt man anschließend die Substanz über Calciumchlorid langsam zur Trockene. Ausbeute: 1,55 g = 80 %. Zur Reinigung löst man Verbindung XIX in absolutem Äther und versetzt dann vorsichtig mit reinem n-Pentan. Dabei scheiden sich farblose Kristallnadeln ab.

Ausbeute: 1,42 g = 73 %; Schmp.: 52-53°.

Analyse von XIX : $C_{11}H_{27}N_2B$ (198,16)

Einwaage: 4,612 mg; 11,312 mg CO_2 5,501 mg H_2O

gef.: C 66,94 % H 13,66 %

ber.: C 66,66 % H 13,73 %

Einwaage: 4,325 mg; $v = 0,569$ ccm N_2 , $p = 730$ Torr, $t = 27^\circ$

gef.: N 14,53 %

ber.: N 14,14 % .

Molekulargewicht: ber.: 198,2

gef.: 290 und 298 (thermoelektrisch).

Diese Werte zeigen, daß derartige Verbindungen ebenso assoziiert sind wie andere at-Komplexe⁹⁰⁾.

3. Tetramethylammonium-tri-n-propylcyanoboratanat (XX)

Beim Versetzen einer Lösung von 3,0 g (14,6 mMol) XV in 10 ml Wasser mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid (3,5 g = 32 mMol in 3 ml destilliertem Wasser) erhält man ein farbloses Öl, das wie unter B.III.2 beschrieben zur Kristallisation gebracht wird. Man gewinnt 2,85 g (= 81 %) farblose Kristalle.

Durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit n-Pentan erhält man XX in analysenreiner Form.

Ausbeute: 2,5 g = 71 %; Schmp.: 80-85°.

Analyse von XX : $C_{14}H_{33}N_2B$ (240,24)

Einwaage: 5,005 mg; 12,843 mg CO_2 6,124 mg H_2O

gef.: C 70,03 % H 13,69 %

ber.: C 69,99 % H 13,85 %

Einwaage: 4,622 mg; $v = 0,490$ ccm N_2 , $p = 739$ Torr, $t = 26^\circ$

gef.: N 11,77 %

ber.: N 11,66 % .

4. Tetramethylammonium-tri-n-butylcyanoboratanat (XXI)

Bei der entsprechenden Umsetzung von XVI mit einer wäßrigen

Lösung von Tetramethylammoniumchlorid erhält man zwar ebenfalls ein farbloses Öl, Ausbeute: 80-85 %, es kann aber nach keiner Methode zur Kristallisation gebracht werden.

IV. Darstellung weiterer Trialkylcyanoborant-Derivate

1. n-Butyl-triphenylphosphonium-triäthylcyanoborant (XXII)

Beim Versetzen einer Lösung von 0,52 g (3,2 mMol) XIV in 5 ml Wasser mit der Lösung von 1,5 g (3,8 mMol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid⁹¹⁾ in 50 ml Wasser entsteht sofort eine milchige Trübung, die nach längerem Anreiben kristallisiert. Durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit n-Pentan erhält man farblose Kristalle, die an der Luft unverändert aufbewahrt werden können.

Ausbeute: 1,05 g = 74 %; Schmp.: 73-75°.

Analyse von XXII : C₂₉H₃₉NBP (443,43)

Einwaage:	5,042 mg;	14,460 mg CO ₂	4,037 mg H ₂ O
gef.:	C	78,17 %	H 8,96 %
ber.:	C	78,55 %	H 8,88 %

Einwaage:	6,406 mg;	v = 0,172 ccm N ₂	, p = 733 Torr, t = 25°
gef.:	N	2,96 %	
ber.:	N	3,16 %	.

2. p-Nitrobenzyl-hexamethylenetetraminium-tri-n-butylcyanoborant (XXIII)

Aus 0,37 g (1,5 mMol) XVI in 5 ml Wasser und 0,5 g (1,6 mMol) p-Nitrobenzyl-hexamethylenetetraminiumchlorid⁹²⁾ in 10 ml Wasser erhält man - nach Umfällen aus ätherischer Lösung mit n-Pentan - in analoger Weise eine farblose kristalline Verbindung. Sie ist an der Luft nicht beständig und liefert auch keine zufriedenstellenden Analysenwerte.

Ausbeute: 0,55 g = 76 %; Schmp.: 84-87°.

3. n-Butyl-triphenylphosphonium-tri-n-butyl-
cyanoborant (XXIV)

Beim Zusammengeben einer Lösung von 1,5 g (3,8 mmol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid in 50 ml Wasser und einer Lösung von 0,69 g (2,8 mmol) XVI in 10 ml Wasser scheidet sich sofort ein Öl ab, das auch bei der Behandlung wie unter B.III.2 beschrieben nicht kristallisiert, ebensowenig bei tiefer Temperatur. Rohausbeute: 1,27 g = 86 %.

Analyse von XXIV : $C_{35}H_{51}NBP$ (527,59)

Einwaage:	5,633 mg;	16,190 mg CO_2	4,875 mg H_2O
gef.:	C	78,44 %	H 9,68 %
ber.:	C	79,68 %	H 9,74 %

V. Umsetzung von Trialkylboranan mit Fluoriden und Rhodaniden

Bei diesen Vorversuchen wurden folgende Ansätze gemacht:

17,9 g (98 mmol) Tri-n-butylboran in 100 ml Äther und 4,5 g (107 mmol) Natriumfluorid 3 Stunden in der Siedehitze;

7,5 g (41 mmol) Tri-n-butylboran und 3 g (52 mmol) Kaliumfluorid in 10 ml Wasser 9 Stunden in der Siedehitze;

9,8 g (100 mmol) Triäthylboran und 4,2 g (100 mmol) Natriumfluorid in 100 ml Wasser 2 Stunden in der Siedehitze;

4,55 g (25 mmol) Tri-n-butylboran in 35 ml Äther und 2,5 g (26 mmol) Kaliumrhodanid 2 Stunden in der Siedehitze.

In keinem Fall erfolgte Reaktion, d.h. das anorganische Salz blieb ungelöst bzw. das Trialkylboran bildete eine zweite Phase. Die Ausgangskomponenten konnten jedes Mal quantitativ zurückgewonnen werden.

VI. Reaktionen von Trialkylcyanoboratanen mit elektrophilen Agenzien

1. Kaliumtriäthylcyanoboranat und Essigsäure

Tropft man zu einer wäßrigen Lösung von XIV (ca. 10 mmol) die Lösung von 0,6 g (10 mmol) Eisessig in 2 ml Wasser, so erfolgt eine schwach exotherme Reaktion. Es tritt der intensive Geruch von Blausäure auf und auf der wäßrigen Phase scheidet sich Bortriäthyl ab; Menge: 0,85 g = 87 %.

Aus der wäßrigen Phase läßt sich eine Substanz isolieren, die sich als Kaliumacetat erweist. Es scheidet sich bei einer in Äther durchgeführten Umsetzung in nahezu quantitativer Ausbeute ab.

2. Kaliumtriäthylcyanoboranat und Borverbindungen

a) Triäthylboran

Bei der Zugabe von Triäthylboran zu öligem XIV bilden sich zwei Phasen, nach Versetzen mit Äther erhält man eine homogene Mischung. Man rührt einige Stunden bei Raumtemperatur und entfernt dann die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur. Verbindung XIV wird dabei in quantitativer Ausbeute zurückerhalten.

b) Bortrifluorid-Ätherat

Tropft man zu einer ätherischen Lösung von XIV (20 mmol) 2,85 g (20 mmol) Bortrifluoridätherat, so erfolgt eine schwach exotherme Reaktion und eine gallertige Substanz scheidet sich ab. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur und trennt dann von der Lösung, die den typischen Bortriäthyl-Geruch aufweist, den gallertigen Körper ab. Nach Waschen mit Äther und Trocknen erhält man eine farblose, borhaltige Substanz, bei der es sich wahrscheinlich um $K[F_3BCN]$

handelt. Die Substanz schmilzt nicht bis 300° , färbt sich dabei aber braun.

Ausbeute: 2,5 g = 94 %.

Die Verbindung zerfließt langsam zu einer braunen Masse.

c) Chlor-di-n-butylboran

11,6 ml (=9,7 g $\hat{=}$ 61 mMol) Di-n-butylborchlorid⁹³⁾ in 50 ml Äther tropft man zur Lösung von 9,9 g (61 mMol) XIV in 50 ml Äther. Es erfolgt zwar keine nennenswert exotherme Reaktion, aber Kaliumchlorid scheidet sich ab. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur, zentrifugiert und trennt die Lösung vom Bodensatz - 3,9 g KCl = 86 % - ab. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man ein Gemisch aus einem hellgelben Öl und farblosen Kristallen, das den Geruch nach Boralkyl aufweist.

Menge an Rohprodukt: ca. 12 g.

Die Kristallbildung wird im Hochvakuum (6 Stunden bei $0,01$ Torr/ 50°) nicht verstärkt. Der Feststoff ist borhaltig und schmilzt bei ca. 55° . Er ist löslich in Petroläther und Äther, unlöslich in Aceton.

3. Alkylierung und Arylierung der Trialkylcyanoborane

a) Kalium-tri-n-butylcyanoboranat und Triäthylloxonium-tetrafluoroborat

Zur Lösung von 3,9 g (15,8 mMol) XVI in 20 ml absolutem Äther tropft man die Lösung von 3 g (15,8 mMol) Oxoniumsalz⁹⁴⁾ in 20 ml trockenem Methylenchlorid. Durch Kühlen mit Wasser wird die exotherme Reaktion bei ca. 20° gehalten. Während sich eine gallertige Substanz abscheidet, tritt ein intensiver Isonitrilgeruch auf. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Zunächst wird der Feststoff abgetrennt, der sich als Kalium-tetrafluoroborat erweist; Menge: 1,6 g = 80 %. Entfernt man

von der verbleibenden Reaktionslösung die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum, so erhält man ein gelbes Öl, aus dem keine definierten Verbindungen isoliert werden können. Deshalb wird dieses Reaktionsgemisch einer alkalischen Wasserstoffperoxid-Oxidation unterworfen. Der ätherische Auszug gibt - nach Entfernen des Lösungsmittels - mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine gelbe Verbindung vom Schmp. 40° , die sich dünnschichtchromatographisch (Kieselgel G Merck, Benzol/Chloroform 1:1) als Derivat des Di-n-butylketons erweist (R_F -Wert: 0,65).

b) Kaliumtriäthylcyanoborarat und Oxoniumsalz

Bei der entsprechenden Reaktion von 4,8 g (29,4 mmol) XIV in 50 ml Äther mit 5,7 g (30 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid, bei der 2,9 g Kaliumtetrafluoroborat (= 78 %) gebildet werden, erhält man ebenfalls eine gelbe, viskose Flüssigkeit. Dessen Untersuchung liefert keinen Hinweis auf das Vorliegen eines Diboradihydropyrazins.

c) Kaliumtriäthylcyanoborarat und Benzoldiazonium-tetrafluoroborat

Die Lösung von 9,4 g (57,7 mmol) XIV in 50 ml absolutem Äther läßt man unter Stickstoff innerhalb 2 Stunden zur Suspension von 11,1 g (57,8 mmol) Benzoldiazoniumtetrafluoroborat⁹⁵⁾ in 50 ml Äther tropfen. Es erfolgt eine schwach exotherme Reaktion und das Gemisch verfärbt sich über Gelb nach Rotbraun. Außerdem ist eine fortwährende Gasentwicklung zu beobachten und eine gallertige Substanz scheidet sich ab. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 20 Stunden bei Raumtemperatur: ein geringer Teil des Diazoniumsalzes - erkennbar an der kristallinen Struktur - bleibt zurück.

Man trennt die festen Bestandteile ab - Menge: 7,95 g; Zusammensetzung: Kaliumtetrafluoroborat (theoretisch 7,25 g) und Diazoniumsalz - und entfernt von der Lösung die leichtflüch-

tigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum. Dabei erhält man ein rotbraunes Öl, das zum Teil einer Destillation unterworfen wird. Außer wenig Triäthylboran werden dabei aber keine definierten Verbindungen erhalten. Der verbleibende Teil wird mit alkalischem Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht, definierte Produkte werden auch hier nicht isoliert.

VII. Kaliumtriäthylcyanoboranat und Acetylchlorid

1. Darstellung der Verbindung XXX

Apparatur: wie unter B.I. beschrieben.

Zu einer ätherischen Lösung von XIV - 136 mMol in 100 ml Lösungsmittel - läßt man die Lösung von 9,65 ml (= 10,7 g $\pm$ 136 mMol) gereinigtem und frisch destilliertem Acetylchlorid in 50 ml absolutem Äther tropfen; Dauer: ca. 30 Minuten.

Es erfolgt eine schwach exotherme Reaktion, wobei sich eine farblose Substanz abscheidet und das Reaktionsgemisch sich dunkel verfärbt. Gegen Ende der Umsetzung liegt bereits eine rotbraune Flüssigkeit vor. Nach der Säurechloridzugabe rührt man noch 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Über eine Fritte wird unter Stickstoff das abgeschiedene Kaliumchlorid von der Reaktionslösung abgetrennt; Menge (nach Auswaschen mit Äther und Trocknen): 10,0 g = 99 %.

Von der klaren, rotbraunen Lösung, die den typischen Boralkyl-Geruch aufweist, entfernt man im Wasserstrahlvakuum die leichtflüchtigen Bestandteile (Äther, Triäthylboran und u.U. geringe Mengen Acetylchlorid) bei einer Badtemperatur bis zu 50°. Das verbleibende dunkelrote Öl kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Da eine chromatographische Reinigung (an neutralem Aluminiumoxid) ebenso wenig gelingt, wird eine Hochvakuumdestillation (mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe, Druck $< 0,001$ Torr) durchgeführt. Man erhält die Hauptfraktion zwischen 120 und 130°. Das Destillat, ein zähes Öl, ist zunächst gelb, später rot gefärbt. Der feste Destillationsrückstand ist schwarz.

Das erhaltene gelbrote Öl - Menge: 10,8 g = 82 % - kristallisiert im Verlauf mehrerer Tage. Die gesamte Substanz wird in Methanol gelöst; beim Stehen scheidet sich daraus die Verbindung XXX in kristalliner Form ab. Eine zweite Fraktion erhält man durch Versetzen mit Wasser.

Ausbeute: 5,8 g = 44 %.

Nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung analysenrein. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 133 - 135°.

Analyse von XXX : $C_{10}H_{19}N_2O$ (194,09)

Einwaage:	3,846 mg;	8,708 mg CO_2	3,373 mg H_2O
gef.:	C	61,80 %	H 9,81 %
ber.:	C	61,89 %	H 9,87 %

Einwaage:	3,691 mg;	$v = 0,481$ ccm N_2 ,	$p = 733$ Torr, $t = 24^\circ$
gef.:	N	14,45 %	
ber.:	N	14,43 %	.

<u>Molekulargewicht:</u>	ber.:	194,1
	gef.:	194 (massenspektrometrisch).

Die Reaktion kann bei 20° (Raumtemperatur), 10°, 0°, -10° und bei -20 bis -25° durchgeführt werden, ohne daß man bemerkenswerte Unterschiede feststellt; bei -78° erfolgt keine Reaktion.

Isolierung von Bortriäthyl (bei der Darstellung von XXX):

Bei einer Umsetzung (Ansatz: 140 mMol) wurde die rotbraune Reaktionslösung destillativ aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man zwischen 90 und 95° 4,4 g Triäthylboran; Ausbeute: 63,3 % (siehe S.32).

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch (2 m Siliconöl AP 100 auf Kieselgur Merck, 70°, He) und IR-spektroskopisch.

Reaktion von XXX mit Essigsäure:

Erhitzt man eine Lösung von 0,5 g (2,6 mMol) XXX in 50 ml Tetrahydrofuran zusammen mit 5 ml Eisessig 5 Stunden auf 90° (Badtemperatur), so wird XXX - nach Entfernen der leicht-

flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum - unverändert zurückerhalten.

Beim Erhitzen der Verbindung in unverdünntem Eisessig (Badtemperatur ca. 130°) erfolgt Dunkelfärbung. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine dunkle rotbraune Flüssigkeit, aus der keine definierte Verbindung isoliert werden kann. Offensichtlich zersetzt sich XXX unter diesen Bedingungen.

2. Reaktion von XXX mit Salzsäure (Darstellung von XXXI)

3,88 g (20 mmol) XXX löst man in 50 ml Methanol; man versetzt mit 30 ml verd. Salzsäure und erhitzt 2 Stunden auf 90° (Badtemperatur). Mittels Stickstoff wird die entstehende Blausäure in eine Waschflasche geleitet, in der sich eine Lösung von Silbernitrat in verd. Salpetersäure befindet. Es scheidet sich farbloses Silbercyanid ab; Menge: 1,70 g = 63 %.

Von der klaren, leicht gefärbten Lösung entfernt man im Vakuum die Lösungsmittel (Badtemperatur: 55°). Nach Auskochen des hellbraunen Rückstandes mit Aceton erhält man Verbindung XXXI als farblose Substanz.

Ausbeute: 3,95 g = 97 %; Schmp.: $123-125^{\circ}$.

Die Analysenwerte deuten darauf hin, daß Verbindung XXXI Kristallwasser enthält.

Analyse von XXXI : $C_9H_{19}NOBCl$ (203,52)

$XXXI \cdot H_2O$: $C_9H_{21}NO_2BCl$ (221,53)

Einwaage:	4,781 mg;	8,597 mg CO_2	4,096 mg H_2O
gef.:	C	49,07 %	H 9,58 %

$XXXI \cdot H_2O$	ber.:	C	48,80 %	H	9,55 %
-------------------	-------	---	---------	---	--------

XXXI	ber.:	C	53,12 %	H	9,41 %
------	-------	---	---------	---	--------

Einwaage:	3,537 mg;	$v = 0,193$ ccm N_2	$p = 744$ Torr, $t = 25^{\circ}$
gef.:	N	6,12 %	

$XXXI \cdot H_2O$	ber.:	N	6,32 %
-------------------	-------	---	--------

XXXI	ber.:	N	6,88 %
------	-------	---	--------

Molekulargewicht: ber.: 203,5
 gef.: 203 (massenspektrometrisch).

Verbindung XXXI kann auch aus Verbindung XXXII dargestellt werden (siehe unten).

3. Reaktion von XXXI mit Natronlauge
(Darstellung von Verbindung XXXII)

203 mg (1 mMol) XXXI werden in 5 ml Wasser gelöst, mit 2 ml 5n Natronlauge versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Man äthert aus, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Das dabei anfallende zähe Öl kristallisiert beim Anreiben und liefert so Verbindung XXXII in Form farbloser, analysenreiner Kristalle.
Ausbeute: 130 mg = 70 %; Schmp.: 110-113°.

Analyse von XXXII : $C_9H_{20}NO_2B$ (185,08)

Einwaage: 3,956 mg; 8,474 mg CO_2 3,899 mg H_2O
 gef.: C 58,46 % H 11,03 %
 ber.: C 58,40 % H 10,89 %

Einwaage: 4,868 mg; v = 0,326 ccm N_2 , p = 744 Torr, t = 25°
 gef.: N 7,51 %
 ber.: N 7,57 % .

Molekulargewicht: ber.: 185,1
 gef.: 185 (massenspektrometrisch).

Beim Erhitzen von Verbindung XXX mit verd. Natronlauge geht die Substanz zwar in Lösung, aus dem Ätherextrakt läßt sich Verbindung XXXII aber nicht gewinnen.

Verbindung XXXII kann wieder in Verbindung XXXI übergeführt werden. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 0,5 g (2,7 mMol) XXXII in 30 ml Äther scheidet sich eine farblose Substanz vom Schmp. 121-123° ab. Sie erweist sich als identisch mit Verbindung XXXI.

Ausbeute: 0,53 g = 98,5 %.

VIII. Oxidativer Abbau des heterocyclischen Systems

Die Lösung von 1,48 g (8 mMol) XXXII in 50 ml Äther versetzt man mit 5 ml 2n Natronlauge, dann gibt man 6 ml Perhydrol zu und erhitzt 7 Stunden zum Rückfluß: es tritt der typische Ammoniakgeruch auf. Nach dieser Zeit ist kein Wasserstoffperoxid mehr nachzuweisen.

Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers von der leicht gefärbten Lösung über eine 20 cm - Vigreuxkolonne erhält man eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die destillativ in 3 Fraktionen (35° , $75-80^{\circ}$ und $95-100^{\circ}$) aufgetrennt werden kann.

Die gaschromatographische Untersuchung und Bestimmung (2 m Carbowax 10000 auf Chromosorb W, 68° , He) erbringt den Nachweis von Äthanol (32 %) und Diäthylketon (40 %).

Aus dem Destillationsrückstand wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine gelbe Verbindung gewonnen, die nach Kristallisation aus Alkohol bei 154° schmilzt und sich durch Dünnschicht-Vergleich (Kieselgel G Merck, Benzol/Chloroform 1:1) als Diäthylketon-DNP erweist. Ausbeute: 22 %.

Aus der wäßrigen Phase kristallisiert beim Stehen eine farblose Substanz aus, die IR-spektroskopisch als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert wird. Ausbeute: 535 mg = 70 %.

Die verbleibende Flüssigkeit wird mit verd. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt wenig Flüssigkeit mit dem typischen Geruch von Essigsäure.

IX. Kaliumtriäthylcyanoboranat und Phenylacetylchlorid (Darstellung von Verbindung XXXIII)

Eine Lösung von 23,8 mMol XIV in 40 ml Äther versetzt man bei Raumtemperatur unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 3,15 ml (= 3,7 g $\hat{=}$ 23,9 mMol) frisch destilliertem

Phenylacetylchlorid⁹⁶⁾ (Sdp.₁₀: 85-87°) in 20 ml trockenem Äther; Dauer: 2 Stunden. Anschließend rührt man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur. Von Beginn an erfolgt eine Trübung und eine Verfärbung nach Gelb; nach beendeter Reaktion enthält die goldgelbe Lösung einen schwach gefärbten Niederschlag. Man versetzt mit 50 ml Äther, zentrifugiert und trennt den Bodenkörper von der klaren Lösung ab. Er erweist sich als Kaliumchlorid; Menge (nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen): 1,55 g = 87 %.

Von der ätherischen Lösung entfernt man die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 20° und erhält dabei ein orange-farbenes Öl, das den typischen Bortriäthyl-Geruch aufweist; Menge: 5,42 g. Der Versuch, das Öl zu destillieren (Druck: 0,03 Torr, Badtemperatur: bis 175°), ist erfolglos. Die Substanz verfärbt sich dabei dunkelrot und in der Kühlfalle (mit flüssiger Luft) erhält man ein Kondensat, dessen Eigenschaften mit denen des Triäthylborans übereinstimmen. Der dunkel gefärbte Rückstand wird in Methanol aufgenommen. Beim längeren Stehen beginnt eine Kristallisation, die durch Zugabe von Wasser vervollständigt wird. Man erhält Verbindung XXXIII in Form farbloser, nadeliger Büschel. Ausbeute: 2,54 g = 79 %; Schmp.: 120-123°.

Analyse von XXXIII : $C_{16}H_{23}N_2OB$ (270,19)

Einwaage:	4,469 mg;	11,602 mg CO ₂	3,397 mg H ₂ O
gef.:	C	70,87 %	H 8,50 %
ber.:	C	71,13 %	H 8,58 %

Einwaage:	3,174 mg; v = 0,302 ccm N ₂	p = 735 Torr, t = 26°
gef.:	N	10,51 %
ber.:	N	10,37 %

<u>Molekulargewicht</u> :	ber.:	270,2
	gef.:	270 (massenspektrometrisch).

X. Kaliumtriäthylcyanoborarat und Trimethylacetylchlorid

1. Darstellung von Verbindung XXXIV

Zur klaren, farblosen Lösung von 68,6 mmol XIV in 75 ml absolutem Äther läßt man unter Stickstoff die Lösung von 8,45 ml (= 8,3 g $\hat{=}$ 69 mmol) frisch destilliertem Pivaloylchlorid⁹⁷⁾ (Sdp.: 102-103°) in 20 ml Äther in der Weise tropfen, daß die Temperatur auf ca. 20° gehalten wird; Dauer: 2,5 Stunden. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1,5 Stunden bei Raumtemperatur. Von Beginn der Säurechloridzugabe an entsteht eine Trübung, später bildet sich ein farbloser Niederschlag in der bei Reaktionsende fahlgelben Lösung.

Das gesamte Reaktionsgemisch, das noch etwas den typischen Geruch des Pivaloylchlorids aufweist, wird mit 50 ml Äther versetzt und anschließend zentrifugiert. Die klare Lösung wird vom Bodensatz abpipettiert und dieser - nach Zugabe von 20 ml Äther - nochmals zentrifugiert.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 5,06 g Kaliumchlorid (= 99 %) und - aus der ätherischen Phase - 13,25 g einer klaren, leichtbeweglichen, gelben Flüssigkeit; Ausbeute: 92,4 %.

Dieses Rohprodukt wird zunächst im Ölpumpenvakuum (Druck: 0,5 Torr) destilliert, wobei wegen des starken Schäumens eine Kolonne verwendet wird. Eine zweite Destillation im Wasserstrahlvakuum (12 Torr) ergibt eine konstant bei 79° siedende farblose Flüssigkeit XXXIV.

Ausbeute: 9,7 g = 68 %.

Die bei der Destillation als Rückstand erhaltene zähe, gelbe Masse besteht nach dem IR-Spektrum - zumindest zum Teil - aus Verbindung XXXVI, so daß die Ausbeute in Wirklichkeit höher liegt.

Analyse von XXXIV : $C_{12}H_{24}NOB$ (209,14)

Einwaage:	4,063 mg;	10,178 mg CO_2	4,120 mg H_2O
gef.:	C 68,38 %	H 11,35 %	
ber.:	C 68,91 %	H 11,57 %	

Einwaage: 5,210 mg; $v = 0,307$ ccm N_2 , $p = 731$ Torr, $t = 26^\circ$
gef.: N 6,47 %
ber.: N 6,70 % .

Der etwas zu tiefe C-Wert zeigt, daß Verbindung XXXIV schon während der Vorbereitung der Analyse verändert wird, d.h. Wasser anlagert, wodurch der Gehalt an Kohlenstoff (wie auch an Wasserstoff und Stickstoff) abnimmt. Auf diese Tatsache ist bereits auf S.40 hingewiesen worden.

Molekulargewicht: ber.: 209,1
gef.: 209 (massenspektrometrisch).

2. Reaktion von Verbindung XXXIV mit Cyanwasserstoff (Darstellung von Verbindung XXXV)

Durch Zutropfen einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung zu halbkonzentrierter Schwefelsäure entwickelt man überschüssige Blausäure, die man mit einem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur in eine Lösung von 630 mg (3 mmol) XXXIV in 50 ml trockenem Äther einleitet. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird dabei völlig farblos, aber es bildet sich kein Niederschlag.

Werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum entfernt, so bleibt ein farbloses Öl zurück, das nach dem Anreiben kristallisiert.

Verbindung XXXV kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 684 mg = 96 %; Schmp.: 91,5-93,5°.

Analyse von XXXV : $C_{13}H_{25}N_2OB$ (236,17)

Einwaage: 4,175 mg; 10,163 mg CO_2 4,018 mg H_2O
gef.: C 66,43 % H 10,77 %
ber.: C 66,11 % H 10,67 %

Einwaage: 3,653 mg; $v = 0,392$ ccm N_2 , $p = 738$ Torr, $t = 26^\circ$
gef.: N 11,90 %
ber.: N 11,86 % .

Molekulargewicht: ber.: 236,2
gef.: 236 (massenspektrometrisch).

3. Reaktion von Verbindung XXXIV mit Wasser

(Darstellung von Verbindung XXXVI)

Läßt man 1 ml (= 890 mg $\approx$ 4,2 mmol) XXXIV an der Luft stehen, so wird innerhalb eines Tages die gesamte Menge fest und man erhält eine farblose Substanz, die aus Methanol/Wasser nadelförmig kristallisiert: Verbindung XXXVI.

Ausbeute: 820 mg = 85 %; Schmp.: 94-97°.

Analyse von XXXVI : $C_{12}H_{26}NO_2B$ (227,17)

Einwaage: 5,158 mg; 11,969 mg CO_2 5,328 mg H_2O

gef.: C 63,33 % H 11,56 %

ber.: C 63,44 % H 11,54 %

Einwaage: 3,831 mg; v = 0,212 ccm N_2 , p = 734 Torr, t = 25°

gef.: N 6,12 %

ber.: N 6,16 %

Molekulargewicht: ber.: 227,2

gef.: 227 (massenspektrometrisch).

Verbindung XXXVI tauscht mit D_2O das NH - und das OH -Proton aus wie IR-spektroskopisch festgestellt werden kann.

XI. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

1. Kaliumtriäthylcyanoborarat und p-Nitrobenzoylchlorid

Zur Lösung von 68 mmol XIV in 50 ml Äther tropft man bei Raumtemperatur die Lösung von 12,6 g (68 mmol) p-Nitrobenzoylchlorid in 65 ml Äther. Es erfolgt sofort eine Verfärbung und Abscheidung von Kaliumchlorid; Reaktionsdauer: 3 Stunden.

Nach Abtrennen des Kaliumchlorids - 5,07 g = 100 % - von der orangefarbenen Lösung entfernt man die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält ein festes, orangefarbenes Rohprodukt; Menge: 17,7 g.

Die Substanz ist löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther; sie kann nicht gereinigt werden. An der Luft färbt sich die Substanz dunkel.

Das Produkt kann weder durch Erhitzen in Lösung (Benzol oder Xylol) noch durch Erhitzen im Einschmelzrohr (auf 150-160°) in ein definiertes Reaktionsprodukt umgewandelt werden, d.h. der Versuch, einen Übergang von XXVI nach XXIX (vgl. S.47) zu erzwingen, gelingt nicht.

2. Versuch des Nachweises von Keten-Zwischenstufen

Das zur Darstellung von XXX verwendete Reaktionsgefäß (siehe S.79) wird mit einer Kühlfalle verbunden, die auf -78° gehalten wird. Wird vor der Säurechloridzugabe der Stickstoffstrom abgestellt und das gesamte System durch ein Quecksilber-Überdruckventil abgeschlossen, so stellt man während der Reaktion am Quecksilberventil keinen Gasaustritt fest, d.h. es wird keine leichtflüchtige Verbindung gebildet. Nach beendeter Reaktion befindet sich in der Kühlfalle wenig farblose Flüssigkeit, die sich gaschromatographisch als Äther erweist. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wird ebensowenig ein Keten-Derivat erhalten wie bei der Aufarbeitung des dabei verbleibenden Rückstandes.

3. Umsetzung von Verbindung XXXIV mit Acetylcyanid

Zur Lösung von 2 ml (= 1,78 g $\hat{=}$ 8,5 mMol) XXXIV in 20 ml trockenem Äther gibt man im Verlauf von 10 Minuten die Lösung von 0,6 ml (= 0,59 g $\hat{=}$ 8,5 mMol) frisch destilliertem Acetylcyanid⁹⁸⁾ (Sdp.: 91°) in 10 ml trockenem Äther. Es erfolgt keine erkennbare Reaktion, aber nach ca. 15 Minuten beginnt sich die Lösung gelb zu färben. Man rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur und entfernt dann von der klaren, gelben Lösung die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum. Im zurückbleibenden orangefarbenen Öl kann Verbindung XXXV nicht nachgewiesen werden, auch nicht nach Zugabe von Methanol zum Reaktionsprodukt.

C. Darstellung und Reaktionen aromatischer Cyanoborane

I. Darstellung der Triphenylcyanoborane

1. Triphenylboran- β -Picolin-Addukt

Die Lösung von 72,5 g (0,3 Mol) rohem Triphenylboran⁹⁹⁾ in 500 ml trockenem Benzol wird tropfenweise mit 29,3 ml (= 27,8 g $\pm$ 0,3 Mol) β -Picolin versetzt. Anschließend wird noch 2 Stunden auf 60° erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das 1:1-Addukt bereits aus, die Fällung wird durch Zusatz von Methanol vervollständigt.

Ausbeute: 42 g = 42 %; Schmp.: 167-168° (Zers.).

2. Kaliumtriphenylcyanoborant XXXVIII

55 g (164 mMol) β -Picolin-Triphenylboran werden zusammen mit einer Lösung von 11,1 g (170 mMol) Kaliumcyanid p.a. in 400 ml destilliertem Wasser 1 Stunde auf 100° erhitzt: das 1:1-Addukt löst sich vollständig auf und man erhält eine klare, farblose, nach β -Picolin riechende Lösung. Beim Einengen dieser Flüssigkeit im Wasserstrahlvakuum fällt XXXVIII in Form farbloser Nadeln aus. Die Kristallmasse wird abgesaugt, gut getrocknet und mit Petroläther digeriert.

Ausbeute: 37,9 g = 75,5 %; Schmp.: Zers. ab 290°.

(Die weitere Aufarbeitung der wäßrigen Lösung wird unter I.3. beschrieben).

Nach derselben Methode kann XXXVIII aus dem Triphenylboran-Ammoniak-Addukt¹⁰⁰⁾ dargestellt werden.

Verbindung XXXVIII kann aus Wasser umkristallisiert werden; um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen muß man dann die Substanz im Hochvakuum erhitzen (0,01 Torr / 150°).

Aus Dioxan läßt sich Kaliumtriphenylcyanoborant mit Methylenchlorid in prächtigen Kristallen ausfällen, die Dioxan als Kristallsolvens (ca. 0,5 Mol) enthalten: XXXVIII a ; bei 0,02 Torr / 100° wird das Dioxan nicht abgespalten.

(Auch Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BCN}]$ kristallisiert mit Dioxan als Kristallsolvens^{23,36}).

Das Vorhandensein von Dioxan in XXXVIIIa zeigt sich auch im IR-Spektrum: man findet Banden bei 2950 (s), 2870 (s), 1453 (s), 1260 (m), 1116 (st), 1079 (m), 1045 (s), 890 (m) und 871 cm^{-1} (st), die sämtlich im Spektrum von Dioxan auftreten.

Analyse von XXXVIII : $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBK}$ (307,25)

Einwaage: 4,402 mg; 12,000 mg CO_2 1,860 mg H_2O

gef.: C 74,40 % H 4,73 %

ber.: C 74,27 % H 4,92 %

Einwaage: 3,810 mg; v = 0,162 ccm N_2 , p = 725 Torr, t = 27°

gef.: N 4,56 %

ber.: N 4,56 % .

Analyse von XXXVIIIa : $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN} \cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
 $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOBK}$ (351,31)

Einwaage: 4,827 mg; 12,646 mg CO_2 2,293 mg H_2O

gef.: C 71,50 % H 5,31 %

ber.: C 71,79 % H 5,45 %

Einwaage: 7,463 mg; v = 0,257 ccm N_2 , p = 738 Torr, t = 23°

gef.: N 3,76 %

ber.: N 3,99 % .

3. Tetramethylammonium-triphenylcyanoboratanat XXXIX

Aus dem bei der Darstellung von XXXVIII (siehe S.89) verbleibenden wäßrigen Filtrat wird das restliche Triphenylcyanoboratanat durch Zufügen einer wäßrigen Tetramethylammoniumchloridlösung als wasserunlösliches Tetramethylammoniumsalz XXXIX ausgefällt. Man saugt ab, trocknet und digeriert mit Äther. Ausbeute: 7,6 g = 13,5 %; Schmp.: 246-248°.

Die Gesamtausbeute an Triphenylcyanoboratanat beträgt demnach 89 %. Sie bewegt sich immer in dieser Größenordnung, das Verhältnis XXXVIII : XXXIX kann jedoch - auf Grund der Aufarbeitungsmethode - variieren.

Analyse von XXXIX : $C_{23}H_{27}N_2B$ (342,30)

Einwaage: 4,695 mg; 13,845 mg CO_2 3,371 mg H_2O
gef.: C 80,48 % H 8,03 %
ber.: C 80,71 % H 7,95 %

Einwaage: 4,042 mg; v = 0,300 ccm N_2 , p = 724 Torr, t = 25°
gef.: N 8,10 %
ber.: N 8,18 % .

II. Alkylierung von Triphenylcyanoborarat

1. Kaliumtriphenylcyanoborarat und tert.-Butyljodid

Der Lösung von 5 g (16,3 mMol) XXXVIII in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran setzt man 3 ml (= 4,6 g $\hat{=}$ 25,1 mMol) frisch destilliertes tert.-Butyljodid¹⁰¹⁾ (Sdp.₁₂₀: 39°) zu und rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur. Während sich das Reaktionsgemisch dunkel färbt, scheidet sich Kaliumjodid ab. Man trennt es von der dunkelroten Lösung ab; Menge (nach der üblichen Reinigung): 2,0 g = 74 %.

Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum vollständig zur Trockene gebracht. Durch Zugabe von Methanol erhält man 70 mg (= 1,3 %) einer Substanz, die weitgehend identisch ist mit einem aus Triphenylboran und tert.-Butylisocyanid dargestellten 1:1-Addukt. Aus dem dunkelroten methanolischen Filtrat kann keine weitere Substanz isoliert werden.

2. Kaliumtriphenylcyanoborarat und Triphenylmethylchlorid

a) Darstellung der Verbindung XLI

Zu einer Lösung von 2,79 g (10 mMol) Tritylchlorid in 50 ml absolutem Äther gibt man 3,07 g (10 mMol) XXXVIII und rührt unter Stickstoff bei 0° (Eiskühlung). Nach ca. 10 Minuten beginnt sich das farblose Reaktionsgemisch gelb zu färben. Reaktionsdauer: 2,5 Stunden.

Von der gelben Lösung trennt man den gebildeten orangefarbenen Niederschlag ab. Er besteht aus einem Gemisch von Kaliumchlorid und Verbindung XLI. Man isoliert XLI durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (z.B. Tetrahydrofuran) oder durch unmittelbare Kristallisation aus Benzol und Vervollständigung der Fällung durch Zusatz von Petroläther. Es ist eine farblose Substanz, die sich an der Luft gelb färbt.

Ausbeute: 4,0 g = 78 %; Schmp.: 112-113°.

Die Umsetzung gelingt nicht in Tetrahydrofuran.

Analyse von XLI : $C_{38}H_{30}NB$ (511,48)

Einwaage: 4,795 mg; 15,740 mg CO_2 2,629 mg H_2O

gef.: C 89,58 % H 6,13 %

ber.: C 89,24 % H 5,91 %

Einwaage: 4,707 mg; v = 0,121 ccm N_2 , p = 744 Torr, t = 24°

gef.: N 2,89 %

ber.: N 2,74 % .

Molekulargewicht:

Im Massenspektrum von Verbindung XLI findet man keinen Molekülpeak, sondern nur dessen Fragmente.

Die thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37° (Einwaage: 19,5 mg / 5 ml; 0,0155 m) liefert den Wert 252. Dies zeigt, daß Verbindung XLI unter diesen Bedingungen zerfällt.

b) Spaltung von Verbindung XLI mit β -Picolin

Eine Lösung von 0,51 g (1 mMol) XLI in 5 ml Tetrahydrofuran erhitzt man zusammen mit 1 ml β -Picolin 15 Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit Methanol und wenig Wasser, wobei sich das Triphenylboran- β -Picolin-Addukt kristallin abscheidet. Nach Umkristallisation aus Benzol erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 240 mg = 73 %; Schmp.: 167-168° (Zers.).

Die Verbindung erweist sich durch ihr IR-Spektrum als iden-

tisch mit dem aus Triphenylboran und 8-Picolin dargestellten Produkt (siehe S.89). Ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

c) Umsetzung von Triphenylboran mit Triphenylmethylisonitril (Darstellung von Verbindung XLI')

Im Verlauf von einer Stunde tropft man die Lösung von 810 mg (3 mMol) Tritylisonitril¹⁰²⁾ in 40 ml absolutem Äther bei 0° unter Stickstoff zur Lösung von 730 mg rohem Triphenylboran (3 mMol) in 25 ml Äther. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung gelb und ein Feststoff beginnt sich abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 Stunden bei 0°, dann wird der Niederschlag abgetrennt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Die Umkristallisation aus Benzol - und Vervollständigung der Fällung durch Zugabe von Petroläther - ergibt farblose Kristalle: XLI'.

Ausbeute: 0,9 g = 59 %; Schmp.: 111-113°.

Ein Mischschmelzpunkt mit der auf dem anderen Weg dargestellten Verbindung XLI (siehe S.91) ergibt keine Depression. Verbindung XLI' erweist sich auch IR-spektroskopisch als identisch mit XLI.

Analyse von XLI' : $C_{38}H_{30}NB$ (511,48)

Einwaage:	5,905 mg;	19,315 mg CO ₂	3,313 mg H ₂ O
gef.:	C 89,27 %	H 6,27 %	
ber.:	C 89,24 %	H 5,91 %	.

III. Reaktion von Kaliumtriphenylcyanoboranat mit Säurechloriden

1. Acetylchlorid

Zur Lösung von 3,07 g (10 mMol) XXXVIII in 35 ml trockenem Tetrahydrofuran läßt man unter Stickstoff die Lösung von

0,7 ml (= 0,78 g $\hat{=}$ 10 mMol) gereinigtem und frisch destilliertem Acetylchlorid in 15 ml Tetrahydrofuran tropfen. Es erfolgt sofort Verfärbung und die Lösung beginnt sich zu trüben. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Kaliumchlorid von der hellbraunen Flüssigkeit abgetrennt; Menge: 560 mg = 75 %. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man eine braune, zähe Substanz, aus der keine definierte Verbindung isoliert werden kann.

2. Benzoylchlorid

0,6 ml (= 0,73 g $\hat{=}$ 5,2 mMol) gereinigtes Benzoylchlorid erhitzt man unter Stickstoff zusammen mit der Lösung von 3,2 g (10,4 mMol) XXXVIII in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran eine Stunde auf 70°. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen Kaliumchlorid - Menge: 346 mg = 90 % - abgetrennt und von der gelben Flüssigkeit das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus der zurückbleibenden braunen, zähen Substanz werden keine definierten Verbindungen isoliert.

3. p-Nitrobenzoylchlorid

Zur Lösung von 3,07 g (10 mMol) XXXVIII in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur unter Stickstoff tropfenweise die gelbe Lösung von 1,85 g (10 mMol) gereinigtem p-Nitrobenzoylchlorid in 25 ml Tetrahydrofuran. Man rührt 20 Stunden und trennt dann das Kaliumchlorid - Menge: 500 mg = 67 % - von der gelbgrünen Flüssigkeit ab. Aus dem gelbbraunen, schmierigen Rückstand (nach Entfernen des Lösungsmittels) löst man das nicht umgesetzte Säurechlorid mit Äther heraus und versetzt dann mit Methanol. Die zurückbleibende gelbe Substanz ist nach Kristallisation aus Chloroform fast farblos. Ausbeute: 0,40 g = 25 %; Schmp.: 185-187°. Sie erweist sich IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch (Molekülion bei m/e = 316) als p-Nitrobenzoesäureanhydrid. Der Mischschmelzpunkt ist nicht erniedrigt.

IV. Reaktion von Kaliumtriphenylcyanoborant mit Diazoniumsalzen

1. Darstellung der Verbindung XLIII

Eine Lösung von 192 mg (1 mMol) Benzoldiazoniumtetrafluoroborat in 5 ml trockenem Aceton läßt man zur Lösung von 307 mg (1 mMol) XXXVIII in 3 ml Aceton fließen. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb und eine gallertige Substanz scheidet sich ab, die man sofort abtrennt. Sie erweist sich als Kaliumtetrafluoroborat; Menge: 107 mg = 85 %.

Vom Filtrat entfernt man schnell das Lösungsmittel und versetzt den braunen Rückstand mit Methanol. Dabei scheidet sich Verbindung XLIII in Form gelber Kristalle ab.

Ausbeute: 250 mg = 67 %; Schmp.: 71-75° (unter kräftiger Gasentwicklung und Rotfärbung).

Die Substanz ist sehr zersetzlich.

Beim Versetzen einer Lösung von XLIII in Aceton mit einer wäßrigen Tetramethylammoniumchloridlösung kristallisiert farblo- ses Tetramethylammonium-triphenylcyanoborant aus.

Ausbeute: ca. 80 %; Schmp.: 245-247°.

Die Substanz erweist sich IR-spektroskopisch als identisch mit Verbindung XXXIX (siehe S.90); ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

2. Darstellung der Verbindung XLIV

Zur Lösung von 3,07 g (10 mMol) XXXVIII in 30 ml trockenem Aceton tropft man bei 0° (Eiskühlung) unter Stickstoff die Lösung von 1,92 g (10 mMol) Benzoldiazoniumtetrafluoroborat in 50 ml Aceton; Dauer: 3 Stunden. Schon bei der ersten Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Die Lösung wird dann immer dunkler, bei Reaktionsende hat sie eine rotbraune Farbe angenommen. Während der Zugabe des Diazoniumsalzes scheidet sich das Kaliumtetrafluoroborat in gallertiger Form ab. Eine Gasentwicklung kann nicht festgestellt werden. Man trennt das Fluoroborat ab und wäscht es mit 50 ml Aceton.

Menge: 1,095 g = 87 %.

Vom Filtrat entfernt man das Aceton im Vakuum bei 15-20° und versetzt die rotbraune Substanz mit 50 ml Methanol. Die sich dabei abscheidenden gelben, glänzenden Kristalle (XLIV) werden mit 30 ml Methanol ausgewaschen.

Ausbeute: 2,38 g = 64 %; Schmp.: 79-81° (unter Zersetzung).

Aus dem rotbraunen methanolischen Filtrat kann keine definierte Verbindung mehr isoliert werden.

Die borhaltige Verbindung XLIV ist sehr zersetzlich: beim Aufbewahren bei Raumtemperatur im Tageslicht verfärbt sie sich bereits nach wenigen Stunden und zerfließt dabei. Die beobachtete Aufblähung deutet auf eine Gasentwicklung hin.

Verbindung XLIV zersetzt sich beim trockenen Erhitzen (unter Stickstoff) mit freier Flamme in einer plötzlich einsetzenden, stürmisch verlaufenden Reaktion. Diese Reaktion erfolgt auch beim Eintauchen in ein Wasserbad von 75-80°.

Versetzt man die dabei gebildete rotbraune Schmiere mit Methanol, so bleibt ein farbloses Substanzgemisch zurück, in dem massenspektrometrisch neben borhaltigen Fragmenten die Polyphenyle vom Diphenyl bis zum Sexiphenyl nachgewiesen werden können. Dieselben Verbindungen sind auch in den bei der Selbstzersetzung entstehenden Produkten nachweisbar.

3. p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat und XXXVIII

Zur farblosen Lösung von 3,07 g (10 mMol) XXXVIII in 30 ml trockenem Aceton gibt man unter Stickstoff bei 0° (Eiskühlung) tropfenweise die hellgelbe Lösung von 2,37 g (10 mMol) p-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat¹⁰³⁾ in 100 ml Aceton. Dauer: 3 Stunden. Die sofort einsetzende Verfärbung verläuft über Gelb nach Rotbraun. Das abgeschiedene Fluorborat wird abgetrennt und mit Aceton gewaschen; Menge: 1,10 g = 87,3 %. Entfernt man vom rotbraunen, klaren Filtrat das Aceton im Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur: 5-15°), so erhält man eine rote Substanz, die sich unmittelbar danach unter Erwärmung, starker Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzt. Aus den schwarzen Produkten kann keine definierte Verbindung isoliert werden.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) G.Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958)
- 2) G.Wittig, M.-H.Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947)
- 3) G.Wittig, M.Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)
- 4) H.Jäger, G.Hesse, Chem. Ber. 95, 345 (1962)
- 5) A.Haag, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1965
- 6) E.Brehm, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1965
- 7) J.v.Braun, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 1438 (1900)
R.Scholl, W.Nörr, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 1550 (1900)
- 8) E.Frankland, Liebigs Ann. Chem. 124, 129 (1862)
- 9) J.Goubeau, J.W.Ewers, Z. physik. Chem. 25, 276 (1960)
- 10) J.E.Smith, C.A.Kraus, J. Amer. chem. Soc. 73, 2751 (1951)
- 11) A.K.Holliday, N.R.Thompson, J. chem. Soc. 1960, 2695
- 12) R.R.Dewald, R.V.Tsina, J. Amer. chem. Soc. 90, 533 (1968)
- 13) H.C.Brown, H.I.Schlesinger, I.Sheft, D.M.Ritter,
J. Amer. chem. Soc. 75, 192 (1953)
- 14) J.B.Honeycutt Jr., J.M.Riddle, ibid. 83, 369 (1961)
- 15) W.Grimme, K.Reinert, R.Köster, Tetrahedron Letters 1961, 624
- 16) P.Binger, G.Benedikt, G.W.Rotermund, R.Köster,
Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968)
- 17) J.R.Johnson, H.R.Snyder, M.G.van Campen Jr.,
J. Amer. chem. Soc. 60, 115 (1938)
- 18) H.I.Schlesinger, H.C.Brown, ibid. 62, 3429 (1940)
- 19) D.T.Hurd, J. org. Chemistry 13, 711 (1948)
- 20) R.Damico, J. org. Chemistry 29, 1971 (1964)
- 21) P.Binger, R.Köster, Tetrahedron Letters 1965, 1901
- 22) T.D.Parsons, M.B.Silverman, D.M.Ritter,
J. Amer. chem. Soc. 79, 5091 (1957)
- 23) G.Wittig, P.Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 195 (1951)
- 24) G.Wittig, W.Herwig, Chem. Ber. 88, 962 (1955)
- 25) H.Holzapfel, P.Nenning, P.Döpel, Z. Chem. 5, 315 (1965)
H.Holzapfel, O.Wildner, P.Nenning, Z. Chem. 5, 467 (1965)
- 26) M.Chaigneau, C.R.hebd. Séances Acad. Sci. 239, 1220 (1954)
J.Guy, M.Chaigneau, Bull. Soc. chim. France 1956, 257

- 27) H.Bille, Dissertation Tübingen 1952
- 28) W.Schabacher, Dissertation Stuttgart 1955
- 29) G.L.Brennan, G.H.Dahl, R.Schaeffer,
J. Amer. chem. Soc. 82, 6248 (1960)
- 30) V.Gutmann, A.Meller, E.Schaschel, Mh. Chem. 95, 1188 (1964)
- 31) E.Bessler, J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem. 352, 67 (1967)
J.Goubeau, E.Bessler, D.Wolff, ibid. 352, 285 (1967)
- 32) E.C.Evers, W.O.Freitag, J.N.Keith, W.A.Kriner, A.G.Mc
Diarmid, S.Sujishi, J. Amer. chem. Soc. 81, 4493 (1959)
- 33) a) E.C.Evers, W.O.Freitag, W.A.Kriner, A.G.McDiarmid,
J. Amer. chem. Soc. 81, 5106 (1959)
b) B.M.Mikhailov, Yu.N.Bubnov, C.A. 54, 1266 h (1960)
- 34) E.C.Evers, W.O.Freitag, W.A.Kriner, A.G.McDiarmid,
S.Sujishi, J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 239 (1960)
- 35) M.F.Lappert in M.F.Lappert, G.J.Leigh, Developments in
Inorganic Polymer Chemistry, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam 1962, S.20
- 36) G.Wittig, P.Raff, Z. Naturforsch. 6b, 225 (1951)
- 37) U.Kerscher, Dissertation München 1960
- 38) V.D.Aftandilian, H.C.Miller, E.L.Muetterties,
J. Amer. chem. Soc. 83, 2471 (1961)
- 39) A.K.Holliday, F.J.Marsden, A.G.Massey,
J. chem. Soc. (London) 1961, 3348
- 40) H.Haußleiter, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1967
G.Hesse, H.Witte, H.Haußleiter, Angew. Chem. 78, 748 (1966)
- 41) G.Bittner, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1964
G.Hesse, H.Witte, G.Bittner,
Liebigs Ann. Chem. 687, 9 (1965)
- 42) H.Witte, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1964
G.Hesse, H.Witte, Angew. Chem. 75, 791 (1963)
- 43) G.Hesse, H.Witte, Liebigs Ann. Chem. 687, 1 (1965)
- 44) W.Gulden, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1967
H.Witte, W.Gulden, G.Hesse, Liebigs Ann.Chem. 716, 1 (1968)
- 45) P.Mischke, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1968
H.Witte, P.Mischke, G.Hesse, Liebigs Ann.Chem. 722, 21 (1969)
- 46) R.G.Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963)
R.G.Pearson, J.Songstad, ibid. 89, 1827 (1967)

- 47) C.G.Swain, C.B.Scott, J. Amer. chem. Soc. 75, 141 (1953)
- 48) J.O.Edwards, J. Amer. chem. Soc. 76, 1540 (1954)
- 49) M.F.Hawthorne, G.S.Hammond, B.M.Graybill,
J. Amer. chem. Soc. 77, 486 (1955)
- 50) R.Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964)
- 51) N.Kornblum, R.A.Smiley, R.K.Blackwood, D.C.Iffland,
J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 (1955)
- 52) M.F.Lappert, H.Pyszora in H.J.Emeléus, A.G.Sharpe,
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Vol.9,
Academic Press, New York 1966, S.133
- 53) J.S.Thayer, R.West in F.G.A.Stone, R.West, Advances in
Organometallic Chemistry Vol.5, Academic Press, New York
1967, S.169
- 54) W.Nagata, M.Yoshioka, S.Hirai, Tetrahedron Letters 1962, 461
- 55) H.Witte, E.Brehm, G.Hesse, Z. Naturforsch. 22b, 1083 (1967)
- 56) W.J.Lehmann, C.O.Wilson Jr., I.Shapiro,
J. chem. Physics 28, 777, 781 (1958)
W.J.Lehmann, I.Shapiro, Spectrochim. Acta 17, 396 (1961)
- 57) G.L.Bottger, A.L.Geddes, *ibid.* 21, 1701 (1965)
- 58) a) G.Fraenkel, D.G.Adams, J.Williams,
Tetrahedron Letters 1963, 767
b) A.G.Massey, E.W.Randall, D.Shaw,
Spectrochim. Acta 20, 379 (1964)
- 59) S.J.Brois, Tetrahedron Letters 1964, 345
- 60) O.Ohashi, Y.Kurita, T.Totani, H.Watanabe, T.Nakagawa,
M.Kubo, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1317 (1962)
- 61) C.D.Good, D.M.Ritter, J. Amer. chem. Soc. 84, 1162 (1962)
- 62) A.G.Massey, E.W.Randall, D.Shaw,
Spectrochim. Acta 21, 263 (1965)
- 63) K.Ziegler, R.Köster, H.Lehmkuhl, K.Reinert,
Liebigs Ann. Chem. 629, 33 (1960)
- 64) a) U.Hofmann, W.Rüdorff, Anorganische Chemie, 17.Auflage,
Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963, S.775
b) J.N.Cooper, R.E.Powell, J.Amer.chem.Soc. 85, 1590 (1963)
- 65) H.J.Coerver, C.Curran, J. Amer. chem. Soc. 80, 3522 (1958)
- 66) J.P.Laurent, J.F.Labarre, J.P.Bonnet,
Bull. Soc. chim. France 1967, 1148

- 67) J.J.McBride Jr., H.C.Beachell,
J. Amer. chem. Soc. 74, 5247 (1952)
- 68) D.Seyferth, N.Kahlen, J. org. Chemistry 25, 809 (1960)
- 69) D.F.Shriver, J. Amer. chem. Soc. 85, 1405 (1963)
- 70) S.Bresadola, G.Carraro, C.Pecile, A.Turco,
Tetrahedron Letters 1964, 3185
- 71) J.Casanova Jr., H.R.Kiefer, D.Kuwada, A.H.Boulton,
Tetrahedron Letters 1965, 703
- 72) H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch, J.Spille,
Chem. Ber. 89, 209 (1956)
- 73) S.Hünig, J.Utermann, Chem. Ber. 88, 1485 (1955)
- 74) W.Kliegel, Liebigs Ann. Chem. 721, 231 (1969)
- 75) W.Kynaston, B.E.Larcombe, H.S.Turner,
J. chem. Soc. (London) 1960, 1772
- 76) H.C.Brown, B.C.Subba Rao, J.Amer.chem.Soc. 78, 5694 (1956)
- 77) C.N.R.Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy,
Academic Press, New York 1963, S.286
- 78) L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution,
Dr.Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966, S.288
- 79) R.C.Paul, S.L.Chadha, Spectrochim. Acta 22, 615 (1966)
- 80) P.Binger, Angew. Chem. 79, 57 (1967)
- 81) D.L.Fowler, C.A.Kraus, J.Amer.chem.Soc. 62, 1143 (1940)
- 82) B.Saville, Angew. Chem. 79, 966 (1967)
- 83) G.Bittner, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1967
G.Bittner, H.Witte, G.Hesse, Liebigs Ann.Chem. 713, 1 (1968)
- 84) R.R.Schmidt, Chem. Ber. 98, 334 (1965)
- 85) K.Bredereck, R.Richter, Chem. Ber. 99, 2454 (1966)
- 86) R.Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958)
- 87) L.H.Long, D.Dollimore, J. chem. Soc. (London) 1953, 3902
- 88) H.C.Brown, G.K.Barbaras, J.Amer.chem.Soc. 69, 1137 (1947)
- 89) H.C.Brown, J. Amer. chem. Soc. 67, 374 (1945)
- 90) W.Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966)
- 91) R.Mechoulam, F.Sondheimer,
J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958)
M.Grayson, P.T.Keough, ibid. 82, 3919 (1960)
- 92) F.Mayer, F.A.English, Liebigs Ann. Chem. 417, 60 (1918)
- 93) R.B.Booth, C.A.Kraus, J. Amer. chem. Soc. 74, 1415 (1952)

- 94) H.Meerwein, E.Battenberg, H.Gold, E.Pfeil, G.Willfang,
J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1940)
- 95) M.F.W.Dunker, E.B.Starkey, G.L.Jenkins,
J. Amer. chem. Soc. 58, 2308 (1936)
- 96) E.Fourneau, V.Nicolitch, Bull. Soc. chim. France
[4] 43, 1232 (1928)
- 97) F.C.Whitmore, W.S.Forster,
J. Amer. chem. Soc. 64, 2966 (1942)
- 98) W.Tschelinzeff, W.Schmidt,
Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2210 (1929)
- 99) E.Krause, R.Nitsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1261 (1922)
E.Krause, P.Nobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 934 (1930)
- 100) E.Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 813 (1924)
- 101) K.A.Cooper, E.D.Hughes, J. chem. Soc. (London) 1937, 1183
- 102) N.E.Alexandrou, J. org. Chemistry 30, 1335 (1965)
- 103) G.Balz, G.Schiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1186 (1927)

L e b e n s l a u f

Eduard B r e h m ,

geboren am 8. Juli 1938 in Wendelstein
als Sohn des Obermeisters der Landpolizei Michael Brehm
und seiner Ehefrau Josefine, geb. Leopold.

Seit dem 4. November 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1944 - 1949 Volksschule in Röthenbach/Pegnitz,
1949 - 1958 Oberrealschule a. d. Wölckernstraße in Nürnberg;
Reifezeugnis dieser Schule vom 17. Juli 1958.

Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 28. November 1961,
Diplomchemiker-Hauptexamen am 20. Januar 1964.

Vom 1. August 1965 bis 31. August 1967 wissenschaftliche
Hilfskraft, seit 1. September 1967 Verwalter einer wissen-
schaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische
Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
